This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Sci 1285.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

79. JAHRGANG (5. FOLGE. 12. JAHRGANG) 1908. I.
JANUAR BIS JUNI.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

PROF. DR. E. ABDERHALDEN IN BERLIN. — DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — DR. C. BRAHM IN CHARLOTTENBURG. — DR. O. BRILL IN LONDON. — DR. H. BUSCH IN BERLIN. — PROF. DR. M. DITTRICH IN HEIDELBERG. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. FR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. A. FRANZ IN PANKOW B/BERLIN. — DR. E. GROSCHUFF IN BERLIN. — DR. F. HAHN IN BERLIN. — PROF. J. HAZARD† IN LEIPZIG. — DR. A. HEIDUSCHKA IN MÜNCHEN. — DR. J. HELLE IN CHARLOTTENBURG. — DR. K. HENLE IN GÖTTINGEN. — DR. F. HÖHN IN TEGEL B/BERLIN. — DR. H. JOST IN BERLIN. — DR. R. LEIMBACH IN KARLSRUHE. — PROF. DR. W. LÖB IN BERLIN. — DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. F. MACH IN AUGUSTENBERG. — DR. MAI IN BERLIN. — PROF. DR. J. MEISENHEIMER IN BERLIN. — DR. A. MEUSSER IN FRIEDENAU. — PROF. DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — GEH. REG.-RAT DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR. P. RONA IN BERLIN. — DR. ROTH IN CÖTHEN. — PROF. DR. W. A. ROTH IN GREIFSWALD. — DR. J. RÜHLE IN STETTIN. — GEH. REG.-RAT DR. U. SACHSE IN FRIEDENAU. — DR. O. SACKUR IN BRESLAU. — DR. P. SCHMIDT IN CHARLOTTENBURG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. H. VOLLAND IN BIEBRICH A/RH. — PROF. DR. JAN v. ZAWIDZKI IN DUBLANY.

REDIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: DR. IGNAZ BLOCH.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTSÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1908. I.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1908.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	1353
„ 2—	85	„ 15—	1441
„ 3—	189	„ 16—	1509
„ 4—	321	„ 17—	1597
„ 5—	433	„ 18—	1657
„ 6—	505	„ 19—	1753
„ 7—	581	„ 20—	1821
„ 8—	697	„ 21—	1869
„ 9—	785	„ 22—	1913
„ 10—	913	„ 23—	1961
„ 11—	1017	„ 24—	2001
„ 12—	1129	„ 25—	2073
„ 13—	1237	„ 26—	2121

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

---

79. JAHRGANG (5. FOLGE. 12. JAHRGANG) 1908. I.

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ.
SEITE 1—1352.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1908.

Systematisches Register.

I. Apparate.

App. zur vergleichenden Beobachtung von Fluorescenzerscheinungen (Ley u. Gorke) 1. — Glashähne für Scheidetrichter (Soltsien) 1. — Leuchtschilder für den Experimentiertisch (Reiff) 1. — Meßapp. für X-Strahlen (Guilleminot) 1. — Thermosäule (Alexander) 79*. — Thermoelement (Wagner u. Trede) 79*. — Extraktionsapp. (Jackson u. Zanetti) 85. — Bunsenbrenner (Gasspar-Unternehmung nach Syst. Wouwermans etc.) 181*. — Wasserstrahlgebläse (Revington u. Rankin) 189. — Vakuumdest. (Oudemampsen) 189. — Fahrbarer Regulierwiderstand (Fredenhagen) 189. — Verbesserung an der rotierenden Hg-Luftpumpe (Gaede) 189. — Demonstrationselement u. eine Spannungsbatterie (Stroman) 190. — Spektralapp. (Löwe) 190. — Gebrauch von Zentrifugen (Richards) 321. 1017. — Thermokraftfreie Kompensationsapp. (White) 322. — Kollodiummembranen (Bigelow u. Gemberling) 322. — Nutzbarmachung zerbrochener Glasgeräte (Krüger) 433. — Ersatz von Saugschlauch durch gewöhnlichen Gummischlauch (von Heygendorff) 433. — Schnellkocheinsatz 433. — Wasserthermostat (Poda) 433. — Nullinstrument zur Messung der Ionisation (Allen) 434. — Vakuumregulator (Holterman) 434; (Moye) 913. — Poröse Materialien als Ersatz von Hähnen beim Arbeiten mit Gasen (Stock) 505. — Elektrochem. Chronoskop (Witting) 506. — Erzeugung von Funkenspektren bei Legg. (de Gramont) 506. — App. zur Verdampfung von Fll. (Sand) 506. — Gasentwicklungsapp. für analyt. Zwecke (Müller) 581. — Best. von DD. (Blackman) 581. 785. — Liebigscher Kühlapp. (Speter) 582. — Staubfreie histolgische Reagensflasche (Harvey) 582. — Ausdehnung der Areometer (Démichel) 582. — Areometer von Fahrenheit (Démichel) 582. — Colorimeter (Szczepanik) 694*; Ives (785). — Schwingende Quecksilberpumpe (von Reden) 694*. — App. für Massenfiltration (Täubel) 697. — Aktinometer (Michelson) 698. — Diffusionsapp. für Gase (Ohmann) 698. — Probenehmer für unter Vakuum stehende Fll. (Freundlich) 698. — Trockenschrank (Bode) 698. — Natronkalkapp. (Dennstedt) 698. — Automat. Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen (Leiser) 785. — Aufklappbares Schutzgehäuse für Präzisionssäulenwagen (Schaumann) 785. — Elektr. Pyrometer (Hirschson) 785. — Quecksilberlampe (v. Keller) 786. — Polarisationsapp. (Sidersky) 786. — Paraffingefäße für HF (Traun & Söhne, vorm. Harburger Gummikamm-Ko.) 904*. — Kasten mit automat. Verschluß (Sartory) 913. — Saitenelektrometer (Lutz) 913. — Spektrophotometer (Houstoun) 914; (Thovert) 1510. — Quarzkeilkompensationssaccharimeter (Bates) 914. — Differentialhahn 1017. — Konstantes Niveau im Laboratorium (Muraour) 1017. — Dest. im hohen Vakuum (Büeler de Florin) 1018. — Silbermikrovoltameter (Bose u. Conrat) 1019. — Flügelrührer (Pieraerts) 1129. — Schneiden von Na (Mc Donald) 1130. — Calorimetrische Bombe (Rengade) 1145. — Wasserstrahlpumpe (Camacho u. Eastman) 1231*. — Grundbrettchen für Standzylinder (Rebenstorff) 1237. —

Druckmessung bei der Vakuumdest. (Ubbelohde) 1237. 1238; (Reiff) 1238. 2123; (Hartmann) 1238. — Schüttelmaschinen (Lentz) 1237. — Drucksylinder (Pfyl u. Linne) 1237. — Brennerstativ (Rubricius) 1237. — Filtriervorrichtung u. Schnellmensur (Fischer) 1238. — Filtrierapp. (Wislicenus) 1238. — App. zur Best. der DD. (Patterson) 1239. — Spiegelkondensoren (Heimstädt) 1353; (Reichert) 1353. — Läutewerk bei Stoffwechselunterss., Filtration, Dest. etc. (Welker) 1353. — Elektr. Ofen (Clerc u. Minet) 1353. — Demonstration der Dissoziationsspannung fester und fl. Stoffe (v. Zawidzki) 1354. — Absaugen von Ndd. (Blümner) 1354. — Gasstromdruckregulator (Johnson u. Buch) 1355. — Prüfung des Vakuums von luftleeren Gefäßen (Vobian) 1438*. — Elektr. Laboratoriumsöfen (Arndt) 1441; (Friedrich) 1658. — Zentrifugalabscheidung kleiner Mengen von Krystallen (Baxter) 1441. — Modifik. des Soxhlet-Extraktionsapp. (Wood jr.) 1442. — Zirkulationsrührer (Goetze) 1509. — Laboratoriumspumpe (Luther) 1509. — Wassertropfkollektor (Schmidt) 1510. — App. zum Füllen u. Sterilisieren von Ampullen (v. Spindler) 1510. — Rechenschieber (Tisza) 1657. — Vakuumtrockenapp. 1657. — Best. des F. von fetten Körpern (Limbourg) 1657. — Projektionsapp. (Heimstädt) 1657. — Selenphotometer (Ruhmer) 1752*. — Korkensterilisierapp. 1753. — App. für Flammenfärbungen etc. (Scriba) 1753. — Verkleiden von durchbohrten Korken mit Stanniol (Kolbe) 1753. — Technik der sterilen Filtration (Weidanz) 1754. — Erhaltung einer bestimmten Temp. für physiolog. Zwecke etc. (Kiell, Stow) 1818*. — Laboratoriumsapp. etc. (Jones) 1821. — Spektroskop (Baxter) 1821. — — App. zur Dest. unter vermindertem Druck (Delépine) 1822. — Automat. Filterfüllapparat (Wasmer) 1822. — Galvanisches Element (Schauli) 1864*. — Quant. Elektrolyse von HCl (Lewis) 1869. — Elektr. Feuchtigkeitsmesser (Pionchon) 1870. — Hygrometer zur Best. der Minimaltemperatur von Gas (Tutwiler) 1870. — Strahlungsthermometer (Fery) 1912*. — Nachweis geringer Mengen Feuchtigkeit (Rebenstorff) 2001. — Pyknometer (Bousfield) 2001. — Sublimationsapp. (Llewellyn) 2073. — App. zur getrennten Auffangung von Fraktionen (Vigreux) 2073. — Der Diamant in der chem.-physik. Instrumententechnik (Gawalowski) 2074. — Diffusion in festen Medien (Jegunow) 2074. — Chromophotometer (Plesch) 2074. — Spektralbrenner (Thörner) 2121. — Senksylinder für Mikrodensimetrie (Gawalowski) 2122. — Rückflußkühler für Extraktionsapp. (Merkel) 2123. — s. auch:

Analytische Apparate, S. II;

Technische Apparate, S. LVII.

II. Allgemeine und physikalische Chemie.

Molekularbewegung (Molisch) 86. — Allgemeine u. physik. Chemie (Nernst) 322. — Chemisches und Physikalisches aus Platon (v. Lippmann) 435. — Licht u. Struktur der Materie (Lorentz) 582. — Entropiefunktion beim Umsatz von chem. u. elektr. Energie (Kohl) 699. — Physikal. Chem. (Herz) 699. — Ätherbewegungen (Kelvin) 699. — Änderung des Gewichtes bei chem. Umsetzungen (Laby) 786; (Landolt) 1442. — Atomhypothese (Kurbatow) 786. — Chem. Vorgänge (Wald) 914. — Molekularattraktion von Estern (Mills) 1019. — Kritik chem. Theorien (Benrath) 1130. — Krystallin. Zustand der Materie (von Weimarn) 1442. — Verdampfungsgeschwind. u. Best. d. hygrometr. Zustands (Vaillant) 1510. — Physik u. physikal. Chem. (Nordmeyer) 1870. — Unveränderlichkeit der Farbe konstituitiv unveränderlicher SS. bei der B. von Alkalisalzen u. Ionen (Hantzsch) 1890. — Arbeitseinrichtungen der reinen Chemie (Emich) 1961. — Affinität (Bancroft) 2003. — Quellengeschichte der Chemie (Ehrenfeld) 2074.

Elemente, Periodensystem und Valenz. Transmutabilität der Elemente (Mieli) 435. — Valenz (Vaubel) 507. — Stöchiometr. Gesetze ohne Atomhypothese (Kuhn) 583; (Wald) 1443. — Entw. u. Umwandlung der Elemente (Jessup) 699. — Elemente (Krische) 1239. — Physikal. Seite der Atomtheorie (Larmor) 1240. — Entw. u. Umwand-

lung der Elemente (Ramage) 1240. — Wertigkeit (Friend) 1355. 1962. — Elemente, Periodizität, Wertigkeit etc. (Woodiwiss) 1356. — Zerfall der Elemente (Ramsay) 1511. 1913. — Valenzthorie u. Konstitution der Salze (Wyroubow) 1754. — Das Elektron als chem. Element (Ramsay) 1913. — Zusammendrückbarkeit der Elemente (Richards) 2003. — Definition des Elements (Mieli) 2074. 2075. — Ableitung der stöchiometr. Gesetze (de Vries) 2123.

Isomerie; Polymerie; Allotropie. Metallische Form der Metalloide (Jordis) 584. — Stereoisomerie u. das Entropiegesetz (Michael) 1019. — Isomorphie (Gossner) 1756.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Verteilung einer Base zwischen 2 SS. (Thiel und Roemer) 86. — Gleichgewichte in ternären Systemen (Mascarelli) 585. — Falsche Gleichgewichte (Büchner) 787. — Absorptionsgeschwindigkeiten zwisch. festen u. gasförmigen Stoffen (Hantzsch u. Wiegner) 1131. — Hochofendiagramm (Brisker) 1511. — Reaktionsgeschwindigkeiten (Arrhenius) 1757.

Phasenregel. Polymorphie von Fll. (Vorländer) 190. — Demonstration der Gibbsschen Phasenregel (Muller) 1914. — Einfl. langsamer Dissoziation auf Phasengleichgewichte (Van Rossem) 2124.

Kryoskopie; Schmelzpunkt. Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für d. Gefrierpunktsmethode (Morgan u. Owen) 204. — Best. der Schmelztemp. von Metallen (Shukow u. Kurbatow) 1025.

Atomgewicht; Molekulargewicht; spezifisches Gewicht; Komplexbildung; Atomvolumen. DD.-Bestst. bei hohen Tempp. (v. Wartenberg) 339. — At.-Geww. (Clarke etc.) 506. — Beziehungen zwischen den At.-Geww. (Delauney) 583. — Symmetrie in den At.-Geww. (Delauney) 1131. — D.D. von geschmolzenen Salzen u. deren Mischungen (Lorenz etc.) 1132. — At.-Geww. (Hinrichs) 1240; (Richards) 1511. — Dampfdichtebest. (Blackman) 1514. 1515. — Einfluß fremder Stoffe auf Umwandlungstempp. Best. von Mol.-Geww. (Dawson u. Jackson) 1658. — Best. des Mol.-Gew. u. der krit. Tempp. von Fll. mittels des Tropfengewichts (Morgan u. Stevenson) 1757. — Berechnung molekul. Dimensionen (Sirk) 1961. — Zahl der Korpuskeln im Atom (Bosler) 1597.

Löslichkeit; wässerige Lösungen; Hydratbildung. Hydrolyse von Salzen schwacher SS. u. Basen (Lundén) 787. 1512. — Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper (Bruner u. Tołłoczko) 914. — Hydrolyse der Salze (Rosenstiehl) 1021. 1356. — Zustand von Stoffen in absol. H_2SO_4 (Hantzsch) 1240. 2125. — Lösende Kraft u. Dielektrizitätskonstante (Walden) 1242. — Lsg. in einem gel. festen Körper (Parsons) 1603. — Elementare Theorie der Brownschen Bewegung (Einstein) 1870. — Theorie der Lsgg. (Scarpa) 2003.

Oberflächenspannung. Oberflächenspannung von Fll. (Raman) 192; (Pedersen) 435. — Emulsionen (Pickering) 601. — Beziehung zwischen Kompressibilität, Oberflächenspannung etc. (Richards u. Mathews) 1019. — Unabhängigkeit der Oberflächenspannung der schwarzen Flecke in dünnen Flüssigkeitshäutchen von ihren Dicken (Bakker) 1021. — Oberflächenspannung verd. wss. Salzlsgg. (Heydweiller) 1914.

Flüssige Krystalle. Schmelz- u. Klärungskurven der fl. Krystalle (Bogojawlensky u. Winogradow) 86. — Systembest. u. Achsenbilder v. fl. Krystallen (Vorländer) 191. — Viscositätsanomalien beim Klärungspunkte von krystallin. Fll. (Bose u. Conrat) 1243. — Unters. von fl. Krystallen im konvergent polaris. Licht (Sommerfeldt) 1512. — Flüssige Krystalle (Lehmann) 1962.

Osmotischer Druck. Oberflächenspannung u. osmot. Druck (Battelli u. Stefanini) 585. — Permeabilitäten von Kollodiummembranen etc. (Bigelow) 1132. — Rolle der Aufsaugung bei der Osmose der Fll. (Flusin) 1914.

Viscosität u. Kapillarität. Zeitgesetz des capillaren Aufstiegs von Fll. (Ostwald u. Goppelsroeder) 1356. — Best. der Viscosität bei hohen Tempp. (Fawsitt) 1759.

Massenwirkungsgesetz. Rkk. zwisch. SS. u. Methylorange (Veley) 1132. — Nichtmischbarkeit u. das Massenwirkungsgesetz (Bancroft) 1822.

Kolloide. Katalyt. Funktion der Kolloide (Duclaux) 2. — Kolloide Lsgg. (Svedberg) 87. 88. — Hydrosol- und Hydrogelbildung (Lottermoser) 89. — Einfluß der Rk. des Mediums auf die Größe der kolloidalen Teilchen (Mayer etc.) 192. — Neutralsalzwrkgg. (Höber) 192. — Ultrafiltration (Bechhold) 193. — Gelatinierungsvorgang (Levites) 700. 1134. — Kolloide u. Adsorptionsverbb. (Biltz) 915. — Einfluß von Elektrolyten etc. auf den osmot. Druck von kolloidalen Lsgg. (Lillie) 1133. —

Seifen als Kolloide (Mayer etc.) 1358. — Elektr. Kolloidsynthese (Svedberg) 1443. — Beersche Regel für kolloide Lsgg. (Scarpa) 1444. — Darst. kolloidaler Elemente (Lottermoser) 1597. — Ausflockung von Kolloiden (Buxton und Teague) 1659. 2125. — Wrkg. einiger Elektrolyte auf kolloidale Ag-Lsgg.; Koagulation (Woudstra) 2004; (Lottermoser) 2005.

Krystallisationsgeschwindigkeit. Krystallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen (Padoa) 585. 1962. — Krystallisation aus wss. Lsgg (Marc) 1134.

Adsorption. Adsorptionsformeln (Mc Bain) 91. — Adsorption u. Okklusion. (Travers) 193; (Freundlich) 193. — Adsorptionserscheinungen (Jörgensen) 1358. — Adsorption u. Verhalten von Casein in sauren Lsgg. (Robertson) 1563. — Oberflächenkonzentration u. Theorie des Färbens (Lewis) 1660.

Kritische Zustände. Untere kritische Lösungstemperatur von zwei Fll. (Dolgolenko) 822. 2075. — Kritische Temp. der Lsgg. in Methylchlorid, Äthyläther u. Methylalkohol (Centnerszwer) 828. — Bedeutung der Verunreinigungen in der Natur (De Heen) 507. — Kritische Tempp. von Gasen u. Dämpfen, Absorptionskoeffizienten etc. (Tate) 1659.

Gase.

Luftwiderstand (Becker) 510. — Reaktionsgeschwindigkeit in strömenden Gasen (Bodenstein u. Wolgast) 1245. — Druckkräfte von Licht auf Gase (Lebedew) 1361. — Kinet. Theorie der Opalescenz der Gase im kritischen Zustand (Smoluchowski) 1662. — Dampfdruckinterpolationskurve (Bose) 587. — Beziehung zwischen Entflammungspunkt u. Dampfspannung von brennbaren Fll. von niedrigem Kp. (Charitschkow) 2007.

Anwendung der Methode der Grenzdichten auf organ. Dämpfe (Guye) 703. — Anwendung von tiefen Tempp. bei chem. Problemen: Gebrauch von Holzkohle bei der Best. der DD.; Drehungsvermögen von organ. Substanzen (Dewar u. Jones) 1246.

Elektrochemie.

Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden (Grau u. Russ) 915; (Guye u. Zebrikow) 915. — Nickelverb. in der Nickelelektrode (Roloff u. Wehrlin) 80*. — Thermodynamik der Normalelemente (Cohen etc.) 91. — Al in der Spannungsreihe (Van Deventer u. Van Lummel) 194; (Van Laar) 1021. — Spannungsmessungsschaltung (White) 194. — Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator (Zedner) 194. — Wechselstrompassivität (Löb) 194. — Elektrolyse von Salzlsgg. in fl. SO_2 (Steele) 195. — Elektrochem. Äquivalent und Temperatur (Kohlrausch und Weber) 824. — Stromwage; Westonnormalelement (Ayrton etc.) 824. — Hochspannungslichtbogen (Brion) 825. — Elementarquantum der Energie; Modell der negativen u. positiven Elektrizität (Stark) 435. — Von Aluminiumelektroden erzeugtes Gas (v. Hirsch u. Soddy) 436. — Normal-Weston-Cadmium-Element (Smith) 436. — Nickelsuperoxydelektroden (Foerster) 507. — Galvanische Polarisation; Berechnung der Reizwrkgg. elektr. Ströme (Nernst) 586. — Flüssige dielektrische Medien (Malclès) 701. — Alkalielektrode (Muller u. Allemandet) 701. — Wehneltkathode im hochgradigen Vakuum (Soddy) 702; (Wehnelt) 1021; (Lilienfeld) 1359. — Elektrometr. Best. der Hydrolyse von Salzen (Denham) 788. — Elektrochemie (Springfeldt) 789. 1444. — Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagsspannung bei Induktorentladungen (Müller) 791. — Flammen als Ventil für Wechselströme hoher Spannung (Cathiard) 915. 1021. — Phosphor u. Paraffinflamme im elektr. Feld (Ries) 915. — Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch h. Porzellan (Haber etc.) 1022. — Konzentrationsketten (Biron) 1032. 1444. — Elektrodenpotentiale in fl. Ammoniak (Johnson u. Wilsmore) 1135. — Elektrolyt. Stromunterbrecher (Ludewig) 1243. — Messung von Elektrodenpotentialen (Kistiakowsky) 1244. — Anomale anodische Polarisation durch HNO_3 (Schellhaas) 1244. — Aktivierung der zentralen Elektrode eines zylindrischen Gefäßes in Radiumemanation (Schmidt) 1359. — Reaktionsfähigkeit undissoziierter Elektrolyte (Wegscheider) 1359. — Amalgamkonzentrationsketten, chemische Ketten u. Daniellketten mit festen Elektrolyten (Katayama) 1512. — Sensibilität von elektrolyt. Anzeiger (Branly) 1513. — Thermodynamik von Ketten mit festen Stoffen (Lorenz u. Katayama) 1513. — Überspannung bei elektrolytischer Gasabscheidung (Möller) 1597. — Elektrolyt. Ventilwirkung des Niobs; Klassifizierung des Verh. elektrolyt. Anoden

(Schulze) 1598. — Kontaktpotentialdifferenzen (Smith u. Moss) 1598. — Elektrochem. Verhalten der Metalle (Foerster) 1660. — Positive Säule in Sauerstoff (Kirkby) 1660. — Kontaktgleichrichter (Austin) 1962. — Erhitzung von Elektrolyten an kleinen Elektroden bis zur Siedetemp. (Richarz) 1963. — Wasserstoffperoxydzelle (Barnes u. Shearer) 2125.

Elektrolytische Dissoziation. Elektrolyt. Dissoziation geschmolzener Salze (Lorenz) 3. — Messung der Dissoziation. Hydrattheorie (Jones u. Pearce) 586. — Theorie der heterogenen Dissoziationsgleichgewichte (Abegg) 1136. — Beziehung zwischen Stärke von SS. und ihre Fähigkeit, die Neutralität zu behalten (Henderson) 1359. — Wrkg. von Salzen auf die Hydratation anderer Salze in derselben Lsg. (Jones u. Stine) 1511. — Best. des Dissoziationsgrades von W. in HCl-Lsgg. (Doumer) 1599. — Theorie der Elektrocapillarität (Gouy) 1599. — Theorie der Elektrolyse (Carhart) 1660. — Amphotere Elektrolyte (Lundén) 2126.

Leitfähigkeit. Elektrizitätsleitung in festen Körpern und Elektronentheorie (Koenigsberger) 2. — Leitfähigkeit von Lsgg. in Äthylamin (Shiun) 196. — Widerstand u. Ausdehnung der Metalle (Broniewski) 790. — Entlad. in einatomigen Gasen (Soddy u. Mackenzie) 1860. — Leitfähigkeit in Gemischen von S. oder Base mit W. (Boizard) 1514. 1915. — Messung der Widerstände von Elektrolyten mit Differentialtelephon (Athanasiadis) 1514. — Zähigkeit und Leitfähigkeit (Arndt) 825. — Elektr. Leitfähigkeit u. Temperatur (Rasch u. Hinrichsen) 702. — Halbelektrolyte (Prudhomme) 790. — Leitfähigkeit von Elektrolyten in wss. Lsgg. (Dumanski) 790. — Leitfähigkeit u. Ionisation von Salzen, SS. u. Basen in wss. Lsgg. bei hohen Tempp. (Noyes etc.) 1661. — Darst. v. Leitfähigkeitswasser (Hartley etc.) 1759. — Einfluß des Ra auf die elektrolyt. Leitfähigkeit kolloidaler Lsgg. (Złobicki) 1759. — Widerstand des Bi im veränderlichen Magnetfeld etc. (König) 1963. — Leitfähigkeit u. innere Reibung von Lsgg. von Salzen in W. etc. (Jones u. Veazey) 2006. — Leitfähigkeit und innere Reibung von Tetraäthylammoniumjodid in W. etc. (Jones u. Veazey) 2007.

Ionentheorie. Diffusion von Elektrolyten in wss. Lsgg. u. in Gelatine (Vanzetti) 487. 587. — Ionenbeweglichkeit u. Temperaturkoeffizient (Rasch u. Hinrichsen) 702; (Kohlrausch) 1360. — Rkk. in Lsgg. verschiedener Salze, aber gleicher Ionen (Vandevelde) 1360. — Positive u. negative Ionen in Gasen (Townsend) 1444. — Ionisation von Gasen durch ultraviolettes Licht (Thomson) 1444. — Ionisation der Luft durch ultraviolettes Licht (Bloch) 2075. — Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallen etc. (Deininger) 826. 916.

Elektronen. Weglänge und Zahl der Elektronen in Metallen (Bloch) 8. — Anfangsgeschwindigkeit u. Menge der photoelektr. Elektronen (Joffé) 507. — Diamagnetismus und Elektronentheorie (Thullie) 1137. — Elektronentheorie u. Valenzlehre (Kauffmann) 1963.

Pyro- und thermoelektr. Erscheinungen. Photoelektr. Effekt (Joffe) 197. — Elektr. Bogen zw. Metallelektroden (Cady u. Arnold) 197. — An kleinen Teilen Nernststiften beobachtete Erscheinungen (Mendenhall u. Ingersoll) 916.

Magnetische Erscheinungen. Magnet. Rotationsdispersion (Becquerel) 196. — Para- u. Diamagnetismus (Gans) 702. — Einfluß der thermischen u. mechan. Vorgeschichte auf die magnet. Eigenschaften von Legierungen (Asteroth) 916. — Magnetische Eigenschaften elektrolytischer Eisenndd. (Schild) 1244.

Photochemie.

Schicht von photograph. Platten (Scheffer) 3. — Konstanterhaltung der Länge eines elektr. Lichtbogens (Ruhmer) 79*. — Prüfzelle zur Best. der Intensität der Röntgenstrahlen 81*. — Leuchtmassen (Vanino u. Lambrecht) 82*. — Photochemisch sensibilisierte Gasrkk.; katalyt. Lichtwrkg. (Weigert) 92. — Das latente photograph. Bild als Kolloidverb. (Lüppo-Cramer) 93. — Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen (Herweg) 197. — Sekundäre Röntgenstrahlung von Gasen u. Dämpfen (Crowther) 198. — Wärmeentw. bei Absorption von Röntgenstrahlen (Angerer) 198. — Erweiterung der ultramkr. Sichtbarkeitsgrenze (von Weimarn) 199. — Photograph. Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine (Becker u. Werner) 826; (Werner) 792. — Sekundäre Kathodenstrahlen von Substanzen, die γ-Strahlen ausgesetzt sind (Kleeman) 826. — Photochemische Wirkung (Warburg) 487. —

Temperaturstrahlung (Paschen) 488. — Reaktionen im ultravioletten Licht (Thiele) 508. — Polarkurve der Hefnerlampe (Krüß) 509. — Klassifizierung der neueren Strahlen (Greinacher) 588. — Dopplereffekt bei Kanalstrahlen (Stark) 590. — Emissionsursache der Hauptserienlinien der Alkalimetalle und der Dopplereffekt an Kanal- und Anodenstrahlen (Fredenhagen) 590. — Magnetische Wirkung der Kathodenstrahlen (Klupathy) 703. — Moserstrahlen (Légrády) 791. — Photochemische Systeme (Trautz) 792. 1662. — Geschichtete Struktur der Bogenflamme (Kayser) 792. — Photograph. Aufnahme elektr. Wellen (Rieder) 916. — X-Strahlen u. zerstreute X-Strahlen (Barkla) 917. — X-Strahlen (Guye etc.) 917. — Einw. der X-Strahlen auf die photograph. Platte (Chanoz) 1023. — Durchdringungskräftige Strahlung (Strong) 1023. — Anwendung eines magnetischen Feldes bei X-Strahlen (Trowbridge) 1024. — Mikroskop. Beschaffenheit photograph. Negativ-Trockenplatten (Scheffer) 1137. — Photoelektr. Ermüdung metallischer Platten (Sadzewicz) 1137. — Wellenlänge der Röntgenstrahlen (Wien) 1138; (Van der Waals) 1138. — Ursprung der Röntgenstrahlen (Wind) 1138. — Abschwächung mit Persulfat etc. (Pinnow) 1248. — Empfindlichkeitsänderung lichtelektr. Zellen (Dember) 1360. — Langsame Kathodenstrahlen (von Baeyer) 1445. — Von Geweben absorbierte und durchgelassene X-Strahlen (Guilleminot) 1515. — Beugung der Röntgenstrahlen (Walter u. Pohl) 1599. — Aus der Elektronentheorie folgender Zusammenhang zwischen optisch. Eigenschaften u. chem. Konstitution (Erfle) 1663. — Photographie (Schloemann) 1760. — Scheinbar umkehrbare photochem. Vorgänge u. photochem. Übertragungskatalyse (Luther u. Plotnikow) 1822. — Anodenstrahlen (Reichenheim) 2008; (Gehrcke u. Reichenheim) 2008. 2127. — Berechnung von photochem. Rkk. (Byk) 2075. — Siehe auch: Photographie LXV.

Radioaktivität. Verdopplung der Entaktivierungskurve der induzierten Radioaktivität (Sarasin u. Tommasina) 199. — Radiumemanation in der Atmosphäre nahe der Erdoberfläche (Eve) 438. — Zerstreuung der α-Strahlen (Bragg) 438. — Luftelektr. Messungen u. die festen radioaktiven Stoffe der Atmosphäre (Kurz) 591. — Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen (Jaffé) 917. — Schwankungen der radioaktive Strahlung u. Best. des elektr. Elementarquantums (Meyer u. Regener) 918. 1515. — Zählung der α-Teilchen u. Größe des elektr. Elementarquantums (Regener) 1139. — Elektr. Zerstreuung am verschlossenen unterirdischen Ort (Trabacchi) 1361. — Best. der radioaktiven Substanz der Atmosphäre (Kurz) 1361. — Kurven induzierter Radioaktivität (Danne) 1361. — Ermüdung von Radiumstrahlen ausgesetzten Metallen (Crowther) 1445. — Kondensation der radioaktiven Emanationen (Henriot) 1515. — Sekundärstrahlen des Ra (Starke) 1515. — Unipolarität bei atmosphärischen Zerstreuungsmessungen (Kurz) 1516. — Unregelmäßigkeit der Strahlung radioaktiver Körper (Geiger) 1664. — Ausstrahlung von Elektrizität durch die induzierte Aktivität des Radiums (Duane) 1759. — γ-Strahlen (Bragg u. Madsen) 1760. — Wärmeentw. bei Absorption von Röntgenstrahlen (Bumstead) 703. 1599. 1871. — Chemische Kinetik der Umwandlung von radioaktiven Körpern (Guye) 1871. — Radioaktive Gase und ihre Beziehung zu den edlen Gasen der Atmosphäre (Ramsay) 1918. — siehe auch: Ra, Ionium, Th, Polonium, Kalium, Blei, Uran, Molybdän, geol. Chemie etc.

Phosphorescenz; Fluorescenz; Luminescenz. Fluorescenzfarben des Glases unter Einw. von Kathodenstrahlen (Gehrcke u. Reichenheim) 94; (Konen) 498. — Rotes Phosphorescenzlicht an Geißlerschen Röhren (Goldstein) 95. — Thermoluminescenz durch Radiumstrahlen beim Marmor u. Apatit (Trenkle) 95. — Luminescenzerscheinungen an einer Varietät der Zinkblende (Trenkle) 95. — Vermögen positiver Strahlen, Phosphorescenz zu erzeugen (Kunz) 198. — Phosphorescenz bei niedriger Temperatur (de Kowalski) 591. — Durch Kanalstrahlen erzeugte Phosphorescenz (Trowbridge) 1023. — Phosphorescenzspektren (Becquerel) 1516.

Refraktion; Reflexion. Opt. Eigenschaften u. Elektronentheorie (Erfle) 508. — Berechnung der Loschmidtschen Zahl (Erfle) 508. — Einfluß der Temp. auf die opt. Eigenschaften von gel. Körpern (Chéneveau) 703. — Elektromagnet. Theorie der Extinktion und Dispersion in gasförmigen Stoffen 1139.

Rotation; Polarisation. Polarimetr. Unterss. (Winther) 96. — Theorie der opt. Drehung (Winther) 97. — Drehungsvermögen u. chem. Konstitution (Chardin u. Ssikorski) 98. 2142. — Einfluß von

Lösungsmitteln auf die Drehung von opt.-akt. Verbb. (Patterson etc.) 199. — Opt. Drehung von Lsgg. in fl. Ammoniak, Methylamin u. SO_2 (Sherry) 200. — Drehungsvermögen in Lsgg. (Patterson) 703.

Spektrum. Spektrum des Lichts einer singenden Bogenlampe (La Rosa) 1517. — Asym. Zerleg. der gelben Hg-Linie im Magnetfeld (Gmelin) 1517. — Erklärung der Spektrallinien (Schott) 1517. — Magnet. Auflösung von Spektrallinien (Zeeman) 1517. — Strahlen, die ein anomales Zeemanphänomen zeigen (Dufour) 1600. — Bei Funkenentladungen auftretende Gase (de Broglie) 1600. — Absorptionsstreifen der Krystalle von seltenen Erden (Becquerel u. Onnes) 1600. — Magnet. Atomfelder in Serienspektren 1600. — Einfluß von Druck auf die Absorptionsspektren von Dämpfen (Dufour) 8. — Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum (Lazarew) 200. — Begleiterscheinungen des inversen longitudinalen Zeemaneffektes (Geiger) 200. — Absol. Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund der Alkalimetallspektren etc. (Leder) 201. — Kathodengefälle u. Spektren von zus. Gasen (Gehlhoff) 202. — Variable Verteilung des Lichtes in den Dispersionsbanden (Julius) 327. — Anwendung sehr niedriger Tempp. für die Spektralanalyse etc. (Becquerel) 509. 918. — Aufbau der Spektren (Stähli) 591. — Auf elektr. Wege erhaltene Flammenspektren (Hemsalech u. de Watteville) 592. — Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorption in festen Körpern (Becquerel) 592. — Ultrarote Emissionsspektren (Coblentz) 704. — Spektrophotometrie, Viscosimetrie u. elektr. Ladung von Lsgg. (Henry) 792. — Energetik u. Chemie der Bandenspektra (Stark) 919. — Zerlegung der Spektrallinien von Ba etc. im magnet. Feld (Moore) 1024. — Emissionsspektren der Fluorverbb. (Becquerel) 1024. — Infrarote Spektren (Moll) 1140. — Spektren nicht dissoziierter Verbb. (Becquerel) 1248. — Zeemaneffekt der Heliumlinien (Lohmann) 1248. — Swansches Spektrum (von Wesendonk) 1248. — Wellenlänge der Emissions- u. Absorptionsbanden im Infrarot (Julius) 1248. — Anomale Dispersion der Metalldämpfe (Erfle) 1664. — Frequenzen freier Schwingungen quasipermanenter Systeme von Elektronen u. Erklärung der Spektrallinien (Schott) 1760. — Ggw. von Funkenstrahlen im Spektrum des Lichtbogens (Fabry u. Buisson) 1823. — Spektrum des elektr. Funkens (Battelli u. Magri) 2077.

Absorption des Lichtes. Absorption in lumineszierenden Gasen (Pflüger) 202. — Lichtabsorption in Anilinfarblsgg. (Kalandek) 1024.

Thermochemie.

System der chem. Thermodynamik (Lewis) 203. — Physik der Flamme (Mache) 204. — Eigenschaften der Flamme (Smithells) 204. — Abhängigkeit der Färbung von der Temperatur; Theorie der Farben u. Strahlung (Kurbatow) 327. — Messung der Neutralisationsgeschwindigkeit bei tiefen Tempp. (Abegg u. Neustadt) 509. — Thermodynamik inhomogener Gemische (Bose) 588. — Farben-, Geruchs- etc. Veränderungen von Stoffen im Fluidluftbad (Strzyzowski) 1517. — Thermodynam. Korrektion des N-Thermometers (Buckingham) 1665. — Absolut höchste Temp. (Lehmann) 1823. — Thermochem. Konstanten (Redgrove) 1915.

Verbrennung, Oxydation u. Explosion. Explosion von reinem Knallgas (Dixon u. Bradshaw) 327. — Entflammungstempp. von Gasgemischen (Falk) 439. — Entzündung von Gasgemischen durch Kompression (Bradshaw) 510. — Einw. eines glühenden elektr. Leiters auf ihn umgebende Gase (Couriot und Meunier) 510. — Innere Reibung und D. der Bunsenflamme (Becker) 509. — Leitfähigkeit von Gasgemischen im Augenblick ihrer Explosion (De Muynck) 592.

Spezifische Wärme. Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temp. (Lecher) 327. — Peltiereffekt Eisen-Konstantan u. Ni-Cu (Cermak) 328. — Verhältnisse der spez. Wärme eines Gasgemisches (Kotowitsch) 1362. — Adiabatische Dampfdruckänderung von gesättigten Fll. (Mathias) 1823. — Gesetz von Dulong-Petit (Rohland) 2008; (Wigand) 2008.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Unterer oder oberer Heizwert (Weber) 98. — Kurve des momentanen Wärmeeffekts bei chem. Rkk. (Mieli) 1025. — Innere Verdampfungswärme (Dieterici) 1249.

Katalyse.

Zerlegung hochkomplizierter chem. Verbb. im schwankenden magnet. Kraftfeld (Rosenthal) 593. — Langsame Rkk. (Duclaux) 921. — Stereochemie der Ka-

talyse (Bredig u. Fajans) 1892. — Katalyse von Iminoäthern (Derby) 2077.
Katalyse (Stieglitz) 510. — Katalyt. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Zers. von H_2O_2 (Teletow) 793. — Katalyse von Estern u. Iminoäthern durch SS. (Stieglitz) 1025. 1249. 1518. — Katalysierungsvermögen der Kieselsäure u. Tonerde (Senderens) 1140. — Katalyt. Zers. von H_2O_2 (Spear) 1250. — Katalyse (Acree) 1026. 2077.
Katalyt. Wrkgg. der SS. (Konowalow) 98. 489. — siehe auch: Pflanzenchemie, S. XXXIII u. Tierchemie, S. XXXV.

Vorlesungsversuche.

Entzündungstemperatur des CS_2 (Scriba) 100. — Farbengalvanoskop (Lüdtke) 204. 794. — Anorganische N-Verbb. (Raschig) 204. — Rauch des rauchschwachen Pulvers (Rebenstorff) 206. — Explosion beim elekt. Zündvers. (Weinhold) 206. — Vorlesungsexperimente mit Ozon (Harries) 510. — Strömungen in W. infolge Auflsg. von CO_2 (Rebenstorff) 704. — Demonstration der Wassersynthese (Kempf) 704. — Holzkohle u. fl. Luft (Dewar) 704. 706. — Nachweis der durch den elektr. Funken in Luft gebildeten HNO_3 (Meyer) 794. — App. zur Demonstration der Beziehungen zwischen Vol., Druck und Temp. der Gase (v. Hagen) 794. — Drei Vorlesungsverss. Calciumcarbid; Autoxydation; Fällen des Cu mit Titansesquisulfat (Knecht) 1141. — Demonstration der B. von Ammoniumamalgam durch Elektrolyse von NH_4Cl (Schroeder) 1862. — Darst. von Jodidchloriden, Jodo- u. Jodiniumverbb. (Willgerodt) 1665. — Wrkg. von Licht auf Chlorknallgas (Sommerlad) 1665. — Ozon (Emich) 1828. — Best. des mechan. Wärmeäquivalents (Kann) 1871.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Anorgan. Chemie (Landolt) 328; (Hofmann) 594.

Sauerstoff.

Saure Eigenschaften des Ozons (Manchot u. Kampschulte) 489. — B. von Ozon (Briner u. Durand) 594. — Sauerstoffaktivierung (Manchot) 1026. — Einfluß des Ozons auf die Kondensation von Wasserdampf (Leithäuser u. Pohl) 1916. — Elektrochem. Äquivalente von O u. H (Lehfeldt) 2009. — Zers. von Ozon durch Hitze (Perman u. Greaves) 2127.

Wasserstoffsuperoxyd.

Einw. von Wechselströmen hoher Frequenz auf die Zers. von H_2O_2 durch kolloid. Pt (Lebedew) 707. — Wasserstoffsuperoxyd (Kahlbaum) 1503*. — B. von H_2O_2 (Fischer u. Ringe) 1666. — B. von H_2O_2 durch stille elektr. Entladung (Löb) 1964.

Wasser.

Dispersion im elektr. Spektrum des W. (Colley) 206. — Reflexionsvermögen des W. (Rubens u. Ladenburg) 1362.

Luft.

Mangnetisches Verhalten von Luft, Argon u. He in Beziehung zu O (Tänzler) 594. — Luftverflüssigung u. Sauerstoff-Stickstoff-Gewinnung (Mewes) 594.

Schwefel.

Elektrosynthesen (Losanitsch) 328. — Ggw. von S in heißeren Sternen (Lockyer) 440. — Unterschweflige S. (Muller) 511. — Kinetik u. Katalyse der H_2O_2-Thiosulfatrk. (Abel) 595. — Wasserstoffpersulfide (Bruni u. Borgo) 595. 2009. — Amorpher Schwefel. System Schwefel-Jod (Smith u. Carson) 707. — Gefällter Schwefel (Smith u. Brownlee) 708. — Verbrennung von S in Luft u. O (Kastle u. Mc Hargue) 921. — Einw. von Carbonaten auf Tetrathionate (Gutmann) 921. — SO_2, Methyläther und Methylchlorid (Baume) 1141. — Vereinigung von S mit Jodiden (Auger) 1250. — Einw. von Kaliumsulfit auf Kaliumtetrathionat (Colefax) 1251. — Tensionsbest. von Sulfaten (Wöhler etc.) 1363. — Konstitution von Natriumhydrosulfit und Natriumformaldehydsulfoxylat (Orlow) 1518. — Blaue Farbe des S etc. (Paternò u. Mazzucchelli) 1760. — Verdampfung von W. u. verd. H_2SO_4 (Vaillant) 1824. —

Einw. von Ammoniumpersulfat auf Metalle (Turrentine) 1916.

Selen.

Leitungsvermögen des Se bei Beleuchtung (Athanasiadis) 708. — Lichtempfindlichkeit des Se (Ries) 1247. — Entgegengesetztes Verhalten des Se (Ries) 1519. — Selen (Oechsner de Coninck u. Raynaud) 2009.

Tellur.

Atomgewicht von Te (Baker u. Bennett) 207; (Marckwald) 441; (Baker) 1917. — Tellur (Bettel) 1917.

Chlor.

Chlorate u. Perchlorate bei Reduktionserscheinungen (Venditori) 4. — Atomgewicht von Cl (Noyes u. Weber) 924. — Elektrolyse der Lagg. reiner HCl (Doumer) 1251. — Langsame Vereinigung von Cl u. H in der Wärme (Sirk) 1520. — Elektrolyse von verd. HCl (Guilloz) 1520. — Eigenschaftsänderungen des Cl (v. Ferentzy) 1600. — Spez. Wärme u. Dissoziationsverhältnisse von Cl (Pier) 2127. — Geschwindigkeit der H-, Cl- u. OH-Ionen bei der Elektrolyse von HCl-Lagg. (Doumer) 2078. — Kinetik der Rk. zwischen $HClO_3$ u. HCl (Luther und Mac Dougall) 2128.

Brom, Jod und Fluor.

Elektrolyt. Leitfähigkeit von Br u. J in Nitrobenzollsgg. (Bruner) 1171. — Adsorption von J durch C (Davis) 90. — Polymorphe Form von J (Kurbatow) 208. 1027. — Zers. des HJ im Licht (Bodenstein) 1142. — Einfluß von Ra auf die Zers. der HJ (Creighton und Mackenzie) 2009. — Löslichkeit von Jod in W. (Hartley u. Campbell) 2129.

Konstitution der Fluorwasserstoffsäure (Pellini u. Pegoraro) 794.

Stickstoff.

Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen (Haber u. Koenig) 100. 511. — Best. der Verdampfungswärme von fl. Ammoniak bei seinem Kp. (Franklin u. Kraus) 209. — Kp. des fl. Ammoniaks (Franklin) 209. — Ammoniak aus den Elementen (Brunel u. Woog) 209. — Gasförmiges Stickstofftrioxyd (Baker) 210. — Stickstoffdioxyd (Winand) 317°. — Zersetzung von untersalpetriger Säure (Ray u. Ganguli) 330. — Methode der Grenzdichten; Atomgewicht des N (Guye) 511. — Elektrolyt. Reduktion des Hydroxylamins auf Cu-Kathoden (Tafel u. Hahl) 597. 794. — Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektra im Ultrarot (Warburg u. Leithäuser) 922. — Oxydation von Hydrazin (Browne u. Shetterly) 928. — B. von Stickoxyden im Ozonisator (Manchot) 1026. — Synthese von Ammoniak (Woltereck) 1142. — Atomgeww. von N, O u. C (Leduc) 1251. — Schwefelstickstoff (Wölbling) 1520. — Störungen bei der Vereinigung von Stickoxyd u. O (Mandl u. Russ) 1601. — Ammoniakgleichgewicht (Jost) 1601. — Best. des Ammoniakgleichgewichtes unter Druck (Haber u. Le Rossignol) 1760. — B. von Ammoniakgas aus seinen Elementen unter Wrkg. elektr. Entladungen (Briner und Mettler) 1871. — Hydroxylamin (Mackay) 1918. — Aktivierung des atmosphärischen N in elektr. Gasentladungen (Brion) 1964. — Synthese von Ammoniak u. HCN (Woltereck) 2078.

Argon u. Helium.

Wärmeleitung in Gemischen v. Ar u. He (Wachsmuth) 1521.

Best. von $C_p : C_v$ für He (Behn und Geiger) 330. — Heliumvakuumröhren (Watts) 1251. — Brechung u. Dispersion des He (Hermann) 1824. — Lichtbrechungsvermögen des He (Scheel u. Schmidt) 1824.

Phosphor.

Unterphosphorsäure (Parravano u. Marini) 4. — Atomvol. von P (Prideaux) 101. — Rk. zwischen J u. unterphosphoriger Säure (Steele) 101. — Nichtexistenz eines gewöhnlichen Lösungsmittels für weißen und roten P (Colson) 511. — Phosphor-Arsengruppe (Linck) 708. 1601. — Phosphor (Stock) 794. 1366. — Umwandlung der Lagg. von gelbem in roten P (Colson) 795. — Wrkg. des Erhitzens von gelbem P im Ammoniakstrom (Llewellyn) 1143. — Phosphorpentasulfid (Stock u. Scharfenberg) 1143. — Ursachen der allotropen Umwandlung des weißen P in Terpentinöllsg. (Colson) 1251. — Dampfdichten v. P_4S_3, P_4S_7, P_2S_5 (Stock u. v. Bezold) 1365. — Phosphoroxybromid (Berger) 1446. — Allotropien des Phosphors (Cohen u. Olie) 1667. — Phosphorige Säure (Palazzo u. Maggiacomo) 1918. — Roter Phosphor (Linck und Möller) 2079. — Leuchten von P u. P-Verbb. (Scharff) 2129. — Einw. von Ammoniumcitrat auf Calciumphosphat (Barillé) 2130.

Arsen.

Gelbes As (Erdmann) 1144. — Hydrate v. Arsensäure (Auger) 1601. — Amphotere Metallhydroxyde (Wood) 1761. — Elektrische Verschiebung von anorgan. Kolloiden (Mayer u. Salles) 1824. — Zers. des AsH_3 (Stock etc.) 2080.

Antimon.

Elektr. Leitfähigkeit des Schwefelantimons unter dem Einfluß der Lichtstrahlung (Jaeger) 4. — Verbb. von Sb, S u. Cl (Taverne) 597. — Bildungswärme des Antimonwasserstoffs (Stock u. Wrede) 1144. — Amorphes Sb (Cohen u. Olie) 1252. — Verbb. von Antimonsulfat mit Metallsulfaten (Gutmann) 1762. — Zers. d. Antimonwasserstoffs (Stock etc.) 2079. — Goldschwefel (Sartorius) 2130.

Kohlenstoff.

Graphit (Acheson) 210. — D. des Graphits (Le Chatelier u. Wologdine) 1027. — Umwandlung von Diamant in Kohle (Parsons u. Swinton) 1446.

Bor.

Boride u. Silicide (Watts) 598. — Gleichgewichte in wss. Lsgg. der Borate (Dukelski) 795.

Silicium.

Siliciumketten (Manchot u. Fischer) 211. — Wasserglas (Ordway) 331. — Verbb. der Kieselsäure mit Alkali; krystallisierende Natriumsilicate (Jordis) 331. — Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- und Metallsalzlsgg. (Jordis u. Hennis) 1366. — Darst. von Metallsilicaten auf wss. Wege (Jordis) 1367. — Darst. von Kieselsäuren (Mügge) 1367; (Tschermak) 1919. — Magnetische Veränderungen des Spektrums v. Siliciumfluorid (Dufour) 2009. — Alkalisilicate (Jordis) 2131.

Wasserstoff.

Hydride aus Metallsalzen (Borchers u. Beck) 813*. — Dunkler Kathodenraum in He u. H (Aston) 511. — Atomgew. von H (Noyes) 599. 923. — Reinigung des H von seinem Gehalt an As (Reckleben u. Lockemann) 1327. — Änderung des Spektrums von H unter dem Einfl. elektr. Entlad. (Rogowski) 1446. — Äquivalente Leitfähigkeit des H-Ions (Noyes u. Kato) 1661. — Spektroskop. Unters. verschiedenartiger Flammen (Hemsalech u. de Watteville) 1825.

Metalle.

Konstitution basischer Salze und analog konstituierter Komplexsalze (Werner) 10. — Best. der opt. Konstanten von glühenden Metallen (Laue u. Martens) 211. — Anomale Dispersion v. Metalldämpfen (Schön) 332. — Rk. zwischen Metallsulfaten u. kaustischen Alkalien (Pickering) 600. — Diffusion von Metallen in Hg (Mc Phail Smith) 925. — Einfluß von Temperatur u. Druck auf die Wärmeleitfähigkeit von Metallen u. Lsgg. (Lees) 1368. — Kathodische Zerstäubung von Metallen in verd. Gasen (Kohlschütter u. Goldschmidt) 1872.

Kalium.

Löslichkeit von KJ in W. u. von W. in KJ (Kremann u. Kerschbaum) 212. — Wrkg. von Aceton auf die Überführungszahlen von KCl u. NaCl in wss. Lsg. (Lewis) 212. — Spektren der Alkalien (Runge) 708; (Ritz) 1825. — Lösungswärme der Alkalimetalle u. Bildungswärme ihrer Oxyde (Rengade) 1144. — Schmelzen von KCl mit AgCl und den Kaliumchromaten (Shemtschushny) 1257. — Löslichkeit von KCl in Pyridinwassermischungen bei 10° (Schroeder) 1368. — Ultrarote Emissionsspektren der Alkalien (Bergmann) 1602. — Einw. v. Kaliumsalzen auf die photogr. Platte (Levin u. Ruer) 1825. — Darst. der Serienschwingungen; Serie des K (Riecke) 1825. — Spektren der Alkalien (Ritz) 1825.

Natrium.

Hydrate des Natriumsulfids (Parravano u. Fornaini) 5. 512. — Krystallisiertes Natriumhydrosulfithydrat (Farbwerke) 813*. — Kolloid. NaCl (Paal u. Kühn) 602. — Kolloid. NaBr u. NaJ (Paal u. Kühn) 603. — Natriumperborat (Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rößler) 908*. — Positive Elektronen im Natriumatom (Wood) 925. — D. von NaJ etc. (Baxter u. Brink) 926. — Überkohlensaure Salze (Wolffenstein und Peltner) 1146. — Isomerie der Doppelsulfite von Na und K (Godby) 1252. — Neutrale Carbonate von Alkalien und alkal. Erden (de Forcrand) 1522. — Spez. Wärme einiger Elemente und Salze (Nordmeyer) 1826. — Resonanzspektren von Na-Dampf (Wood) 2010. — Lsgg. von Metallen in fl. Ammoniak (Kraus) 2132.

Ammonium.

Jodate und Perjodate der Alkalien und

des Ammoniums (Barker) 795. — Ammoniumsyngenit (D'Ans) 926. — Darst. von reinem NH_4Cl (Hinrichsen) 1027. 2132. — Ammoniumnitrit (Meyer und Trutzer) 1028. — Dampfdruck von trocknem Salmiak (Johnson) 1136. — Dampfdruck von trocknem u. gewöhnl. Salmiak (Van Laar) 2132.

Thallium.

Thallium und Alkalimetalle (Tutton) 442. — Thalliumoxyde (Rabe) 2132.

Lithium.

Bildungswärme des Lithiumoxyds (de Forcrand) 5. — Einw. von Wärme auf Lithionhydrate (de Forcrand) 1919. — Zers. von LiCl in Pyridin u. Aceton. Wrkg. von W. (Patten u. Mott) 2010.

Calcium.

Kolloidale u. gelatinöse Ca-, Mg- und Sr-Verbb. (Neuberg u. Rewald) 102. 2133. — Alkalische Erden (Guntz) 332. — Rubidiumcalciumsulfate (D'Ans u. Zeh) 442. — Zeemaneffekt (Dufour) 926. — Anomalien der Spektrallinien im magnet. Feld (Dufour) 1024. — Farbe von Calciumsulfid (Mourelo) 1522. — Bandenspektrum des CaF_2 (Walter) 1523. — Einw. von Chlorwasser auf $CaCO_3$ (Richardson) 1602. — Gewinnung der Erdalkalimetalle (v. Kügelgen) 1602. — Zersetzungsspannung von geschmolzenem $CaCl_2$ (Arndt u. Willner) 1872. — Löslichkeit von $CaCO_3$ in wss. Legg. von KCl u. K_2SO_4 (Cameron u. Robinson) 1920. — Rk. zwischen Kalk u. Schwefel (Thatcher) 2011.

Barium.

Einfluß von Chloridzusätzen auf die Rk. zwischen Bariumcarbonat, Kohle u. N (Kühling u. Berkhold) 604. — Bariumpercarbonat (Wolffenstein u. Peltner) 1145.

Strontium.

Bildungswärme der Oxyde von Sr u. Ba (de Forcrand) 1028. — Darst. von Sr-Salzen, die frei von Ba sind (Caron u. Raquet) 1965.

Magnesium.

Krystallisation und Schmelztempp. molek. Verbb. des $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 6. — Krystallin. Umwandlungen und Wachsen in einem festen Mittel (v. Fedorow) 6. — Magnesiumsilicid (Lebeau und Bossuet) 1868. — Spektrum von Mg u. Magnesiumhydrür (Brooks) 1446. — Reduktion v. MgO durch C (Slade) 1608.

Aluminium.

Aluminiumcarbid (Matignon) 796. 1667. — Metalloxydhydrosole (Müller) 1369.

Beryllium.

Be- u. Zr-Salze (Tanatar und Kurowski) 102. 1523. — Lösl. bas. Sulfate von Be (Parsons) 1608.

Cer und seltene Erden.

Phosphorescierende Elemente u. Metaelemente (Urbain) 604. — Doppelnitrate der Alkatimetalle und der Cererden (Wyroubow) 709. — Bromate der seltenen Erden (James) 796. — Bogenspektrum des Ce (Bakowski) 1029. — Ceroseleniate (Cingolani) 1605. 2081. — Trennung der seltenen Erden (James) 1965. — Anormale Beweglichkeit der Ionen seltener Erden (Roux) 1028.

Neo-Erbium (Hofmann u. Burger) 796. — Veränderung der Absorptionsbanden der Salze von Didym und Erbium in einem magnet. Feld (Becquerel) 796. — Anom. magnet. Rotationsdispersion seltener Erden (Elias) 1667. — Verbb. von Tb u. Dysprosium (Urbain u. Jantsch) 1149.

Yttriumerden (Lenher) 1668. — Eine positiven Elektronen zuzuschreibende Erscheinung im Funkenspektrum des Yttriums (Becquerel) 1826.

Neodymsalz (Orlow) 6. — Anomale magnet. Rotationsdispersion von Nd (Wood) 927. — Mitreißen lösl. Oxalate durch Oxalate seltener Erden (Baxter u. Daudt) 1667. — Fluoride des Gadoliniums, Nd und Praseodyms (Popovici) 1252.

Atomgew. von Europium (Jantsch) 1447.

Ultraviolettes Funkenspektrum von Dysprosium (Urbain) 2081.

Lutecium (Urbain) 6. — Lutecium und Neoytterbium (Urbain) 1447.

Zirkon.

Einw. von A. auf Zirkonsulfat (Hauser) 7.

Chrom.

Stereoisomere Chromsalze (Pfeiffer) 333. — Isomere Dibromosalze (Pfeiffer) 334. — Chromate (Briggs) 335. 2133; (Parravano u. Pasta) 1150. — Chromsäure als Oxydationsmittel (Seubert u. Carstens) 605. — Chromsulfat (Nicolardot) 605. — Rubi-

diumdichromat (Wyroubow) 1029; (Stortenbeker) 1966. — Grüne Chromsulfate (Colson) 1253. 1921. — Gleichgewicht von Chromaten in Lag. (Sherrill) 1524. — Si als Reduktionsmittel für die Oxyde schwer schmelzbarer Metalle (Neumann) 1669. — Elektrometr. Best. der Hydrolyse des blauen u. grünen Chromisulfats (Denham) 1669. — Molekülgröße des graublauen Chromtrichloridhexahydrats. Neutralisierung durch Natronlauge; Hydrolyse durch Kaliumjodid u. -jodat (Sand u. Grammling) 1920. 1921. — Dissoziation von Chromoxyden u. Cu-Chromoxyden (Wöhler) 2081. — Verhalten des Kaliumchromats bei höherer Temp. (Groschuff) 2138.

Eisen.

Jodierung im Vakuum (Guichard) 7. 1030. — Kolloidales Eisenhydroxyd u. Harnstoff (Dumanski) 8. — Salze von Roussin (Cambi) 103. 1447; (Bellucci u. Carnevali) 213. 797; (Bellucci und de Cesaris) 607. 1922. — Spez. Wärme des Fe (Oberhoffer) 212. — Elektrolyt. Trägheit des Ferrioxyds (Peters) 213. — Ferrocarbonat (Wilbert) 213. — Molekulargröße der Ferronitrosulfüre. Schmelzpunkte der Elemente der Eisengruppe (Burgess) 341. — Intensität der Sättigungsmagnetisierung des Fe u. Ni (Weiss) 512. — Hydrolyse von $FeCl_3$ (Malfitano und Michel) 606. 1254. — Einw. feinverteilter Metalle auf W. (Van Rijn) 606. — Mineralsalze als Peroxydasen (Wolff) 920. — Eisensulfid (Malfatti) 1029. — Reduzierende und oxydierende Kraft von Eisensalzen (Müller u. Kapeller) 1029. — Rk. von Eisen u. Kupfersulfat in Lsg. (Ellis u. Collier) 1150. — Metallabscheidung aus Eisenmono- und -disulfid mittels Al-Pulver. Aluminiumdoppelsulfid Al_2S_3FeS (Ditz) 1253. — Komplexe Salze von Fe (Pascal) 1254. — Ferrichloride (Cameron u. Robinson) 1254. — Ammoniakal. Eisensalze (Pascal) 1369. — Oxydation von Eisenhydrat durch Kupferhydrat in Ggw. von Ammoniak (Ellis u. Collier) 1370. — Farben des Eisenoxyds (Wöhler u. Condrea) 1604. — Ferrisulfate (Cameron u. Robinson) 1604. — Künstl. Peroxydiastasen (Wolff) 1873. — Flammenspektren des Fe (Hemsalech u. de Watteville) 1967. — Latente Schmelzwärme des reinen Fe (Brisker) 2012. — Reduktionsvermögen der Ferropyrophosphate (Pascal) 2032. — Thermische Dissoziation der wasserfreien Eisensulfate (Keppeler u. D'Ans) 2134.

Zink.

Anwendung des Vakuums zur Trocknung wasserhaltiger Salze (Krafft) 340. — System $ZnO-CO_2-H_2O$ (Mikusch) 709. — System Zinksulfat, Ammoniak u. W. (Zubkowskaja) 797. — Anormales Verh. bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg etc. (Denham) 1670.

Thorium.

He u. Th in Mineralien (Strutt) 442. — Kolloidale Hydroxyde von Th, Zr u. Uranyl (Szilard) 607. 797. — Spez. Radioaktivität von Th (Mc Coy u. Ross) 611. — Pharmakolog. Unters. über Th (Sollmann u. Brown) 1307. — Fluoride u. Silicate von Th (Duboin) 1606. — Element der Sn-Gruppe im Thorianit (Evans) 1762. — Nomenklatur der Thoriumverbb. (Hahn) 1826. — Zwischenprod. zwischen Mesothor u. Radiothor (Hahn) 1826. — S-Verbb. von Th (Duboin) 1873.

Mangan.

Verbb. des P mit Mn (Shemtschushny u. Jefremow) 14. 1257. — Mn u. das periodische System (Reynolds) 214. — Umwandlungstemp. des Manganchlorürs (Richards u. Wrede) 336. — Dioxyde (Marino) 608. 2083. — Dissoziationstempp. von MnO_2 u. Mn_2O_3 in Luft u. O (Meyer u. Rötgers) 927. — Selbstentzündung v. Schwefelmangan (Binder) 1030.

Kobalt.

Tetraäthylendiamindiaquotetrolkobaltodikobaltisalze (Werner) 8. — Oktamminddioldikobaltisalze (Werner) 9. — Mehrkernige Metallammoniake (Werner) 214. 216. — 1,2-Dichlorotetramminkobaltisalze (Werner) 215. — Mehrkernige Kobaltipentammine (Sand u. Bökman) 217. — Kobaltaminverbb. (Groves) 1607. — Schmelzdiagramm der Co-S-Legierungen (Friedrich) 2012.

Nickel.

Rkk. des Nickelbades (Brochet) 512. — Schwefelverbb. von Ni u. Co (Bellucci) 927. — Schmelzdiagramm der Ni-S-Verbb. (Bornemann) 1670.

Uran.

Radiumgehalt von Uranpräparaten (Levin) 104. — Komplexe Salze von Uranperoxyd (Mazzucchelli u. Bimbi) 218. — Urantetrajodid (Guichard) 218. 1030.

— Spez. Radioaktivität von Ur (Mc Coy u. Ross) 610. — Radioaktivität v. Uranverbb. (Schluudt u. Moore) 928. — Sulfat des dreiwert. Ur (Rosenheim u. Loebel) 1150. — Zerstreuung der β-Strahlen von Ur durch Materie (Crowther) 1448. — Best. des Mol.-Gew. von Uranyloxyd (Oechsner de Coninck) 1607. 2013.

Radium, Ionium etc.

Mattersubstanz des Radiums (Hahn) 104. — Periode der Radiumemanation (Rümelin) 104. — Radium (Rutherford) 337. — Aufbewahren von Ra-Salz (Jost) 442. — Kondensation des Wasserdampfes in Ggw. von Radiumemanation (Curie) 512. — Absorptionskoeffizienten v. Radiumemanation in Lagg. u. Gemischen (Kofler) 612. — Ionium (Marckwald u. Keetman) 612. — At.-Gew. von Ra (Wilde) 929; (Thorpe) 2135. — Zerfall von Radium B u. C bei hoh. Tempp. (Schmidt) 929; (Makower u. Ruß) 1922. — Herst. von Ra (Heym) 1448. — V. von Radium D, E, F im gewöhnlichen Pb (Elster u. Geitel) 1967. — Verteilung des aktiven Beschlages von Ra, Th u. Actinium im elektr. Feld (Russ) 2013.

Indium.

Verbb. von In (Mathers u. Schluederberg) 1255.

Blei.

Radioaktivität von Pb etc. (Mc Lennan) 443. — Innerer Temperaturgradient von Metallen (Serviss) 512. — Radioblei (Szilard) 929. — At.-Gew. von Pb (Baxter u. Wilson) 1030. — Reduktionsgeschwindigkeit der Oxyde von Pb, Cd u. Bi durch CO; Beständigkeit ihrer Suboxyde (Brislee) 1030. — Schmelzdiagramm der Systeme Bleiglanz—Magnetkies u. Bleiglanz—Schwefelsilber (Friedrich) 1608. — Schwefelmetalle PbS, Cu_2S, Ag_2S u. FeS (Friedrich) 1671. — Best. der Temp. der spontanen Krystallisation von Lösungsgemischen mittels der Refraktion. Mischungen v. $NaNO_3$ u. Bleinitrat (Isaak) 1763. — Anomales Verhalten der H-Elektrode in Lagg. v. Pb-Salzen u. Existenz von einwert. Pb-Ionen in wss. Lagg. (Denham u. Allmand) 2136.

Quecksilber.

Systeme aus W., $HgCl_2$ u. KCl (Tichomirow) 11. — Ammoniumamalgam (Mc Phail Smith) 337. — Amalgame der Alkalien u. der alkal. Erden (Mc Phail Smith) 337 — Einw. von PH_3 auf $HgCl_2$; $HgBr_2 \cdot PHg_3Cl_3$ u. $P_2Hg_5Br_4$ (Lemoult) 443. — Linienemissionsspektrum von Hg (Castelli) 443. — Reaktionsfähigkeit von Cl, Br, J in Beziehung zum Hg (Schuyten) 443. — Doppelnitrite von Hg u. den Alkalimetallen (Rây) 612. — Basische Silbermercuromercurinitrate; Ersatz von einwert. Hg durch Ag (Rây) 613. — Quecksilberperoxyd (Pellini) 798. — Thermochem. Daten der Cl-Derivate der Millonschen Base (Gaudechon) 798. — Basische Oxychloride von Hg (Dukelski) 798. — Sulfide u. Doppelsulfide (Ditte) 799. — Einw. von Ammoniak oder Aminen auf Mercurisalze (Strömholm) 929. — Dissoziation der Dimercuriammonium- u. Ammoniumdoppelchloride durch W. (Gaudechon) 1150. — Zers. von Quecksilber- u. Silberhyponitriten durch Hitze (Divers) 1151. — Mercurohyponitrit (Divers) 1151. — H_2O_2-Salze des Hg; Verb. HgO_2 (v. Antropoff) 1672. — Reinigung von Hg (Behtel) 1672. — Reinigung des Petroleumquecksilberschlamms (Ullrich) 1672. — Ammoniakal. Dimercuriammoniumchloride (Gaudechon) 1922. — Rkk. von $HgCl_2$ mit organ. SS. (Oechsner de Coninck, Dautry) 2014.

Silber.

Wechselwrkgg. zw. $AgNO_3$ u. Halogensalzen (Kablukow) 105. — Doppel- u. Tripelsalze von $CsNO_3$ mit Nitriten von Ag etc. (Jamieson) 338. — Doppelverb. von $AgNO_3$ u. AgJ (Jaeger) 444. — Einw. von Silbernitrat u. Mercurinitrat auf anorgan. Hydroxyde (Biltz u. Zimmermann) 444. — Reduktion von Silberoxyd durch H u. kolloid. Ag (Kohlschütter) 804. — Elektrochem. Verhalten des Ag u. seiner Oxyde (Luther u. Pokorný) 1371. — Relative Löslichkeit von Silberhalogeniden u. Silberrhodanid (Hill) 1448. — Silberperoxyd (Baborovsky u. Kuzma) 1763. — Adsorption von $AgNO_3$ u. KJ durch amorphes AgJ (Lottermoser u. Rothe) 2137.

Kupfer.

Absorption komplexer Cu-Verbb. im Violett u. Ultraviolett; färbende Wrkgg. von Schwermetallen (Byk) 105. — Anlassen von Cu (Turner u. Levy) 339. — Einw. von O auf Metalle (Jordis u. Rosenhaupt) 445. — Einw. von O auf Cu etc. (Jordis u. Rosenhaupt) 446. — Kupferspiegel (Chattaway) 710. 1524. —

Bordeauxmischung (Pickering) 600. — Reduktion des Kupfersulfids zu Sulfür (Weinland u. Storz) 710. — Ammoniakal. Cuprosulfat (Bouzat) 1031. — Kupfernitrit (Divers) 1151. — Cu-Glykokollsulfate (Baker) 1162. — Farbe von Cuprissalzen in wss. Lsg. (Sidgwick u. Tizard) 1256. — Cuprammoniumsalze (Horn) 1371; (Horn u. Graham) 1373. Schmelzdiagramm der Systeme Ag_2S — Cu_2S u. PbS — Cu_2S (Friedrich) 1609. — Wrkg. von überschüssigem Kalk auf $CuSO_4$-Lsgg. (Bell u. Taber) 1923. — Löslichkeit von Gips in $CuSO_4$-Lsgg. (Bell u. Taber) 1924 — Elastische Konstanten der Metalle bei kleinen Deformationen (Grüneisen) 1967.

Wismut.

Wismutoxydulverbb. (Herz u. Guttmann) 711. — Fluoride u. Oxyde des 5-wert. Bi (Ruff etc). 1151. — Amorphes Bi (Cohen u. Olie) 1252. — Elektrolyse von Wismutsalzlsgg. (Gutbier) 1256.

Polonium.

Polonium (Giesel) 1673; (Marckwald) 2083. — Strahlung von Polonium (Lattès) 2137.

Cadmium.

Autoreduktion von Metalloxyden im Vakuum des Kathodenlichtes; Flüchtigkeit der entsprechenden Sulfide (Damm u. Krafft) 841. — Metallisches Cd (Speier) 613. — D. von wss. Lsgg. von Cadmiumchlorid (Biron) 1031. — Chlorcadmiate der alkalischen Metalle (Biron u. Afanasjew) 1449. — Existenz eines 1-wert. Cd-Ions, des subvalenten Th-Ions u. 2-wert. Bi-Ions in wss. Lsg. (Denham) 2136.

Zinn.

Zinnsäuren (Kühl) 512. — Kaliumammonostannat (Fitzgerald) 613.

Molybdän.

Radioaktive Molybdänverb. (von Bartal) 12. — Verbb. des 4-wert. Mo (Sand u. Maas) 217. — Hydrolyse von Ammoniummolybdat in Ggw. von Jodiden u. Jodaten (Moody) 711. — Silicomolybdat von K u. Ag (Copaux) 711. — Mo-Ur-Verb. (Lancien) 1763. — Hexarhodanatosalze des Mo (Maas u. Sand) 2083. — Wasserfreie Molybdate (Groschuff) 2134.

Wolfram.

Silicowolframate von In (Wyroubow) 712. — Silicowolframsäuren (Copaux) 1372.

Titan.

Aluminiumtitanid (Manchot u. Richter) 211. — Komplexe Salze von Titanperoxyd (Mazzucchelli) 513. — Elektrolyt. Redukt. von Titansulfatlsgg. (Diethelm u. Foerster) 2138.

Vanadin.

Spratzen der sauren Vanadate von einwert. Metallen (Prandtl u. Murschhauser) 219. — Bauxium (Griner u. Urbain) 712. Isomere Modifikation von Hypovanadinsäurehydrat (Gain) 1449. — Reduktion von Vanadinsäure durch Zn u. Mg (Gooch u. Edgar) 1450. 2085.

Niob.

Niobsulfid (Biltz u. Gonder) 614.

Gold.

Einw. von Na_2O_2 u. BaO_2 auf Au (Meyer) 12. — Einw. von Zuckerarten auf Goldchloridlsgg. (Vanino) 446. — Goldchromat (Orlow) 447. — Gleichgewicht $2\,Au_{(met)} + Au''' \rightleftharpoons Au'$ (Bose) 1033. — Optik kolloidaler Metallsgg. (Mie) 1257.

Platin.

Doppelbrechung u. Dispersion bei Platindoppelcyanüren (Baumhauer) 120. — Darst. von Platinchlorwasserstoffsäure durch Elektrolyse von Platinschwarz (Weber) 925. — Oxydierbarkeit von Pt (Marie) 1373. — Anormale Chloroplatinate (Dunstan) 1607.

Palladium.

Ausstrahlung u. FF. von Pd u. Pt (Waidner u. Burgess) 841. — Flüssiges Hydrosol von Palladiumwasserstoff (Paal u. Gerum) 1525. — Palladiumwasserstoff (Paal u. Gerum) 1526. — Oxydationsstufe des Pd (Wöhler u. Martin) 1674.

Iridium.

Komplexe Salze des Ir (Gialdini) 107. — Feste Lsgg. bei der Dissoziation von Iridiumoxyden (Wöhler u. Witzmann) 1152. — Oxyde des Iridiums (Wöhler u. Witzmann) 1526.

Osmium.

Osmium (Makowka) 1675.

Rhodium.

Rhodium (Gutbier u. Hüttlinger) 931. —

Explosive Platinmetalle (Cohen u. Strengers) 2139.

Legierungen.

Einw. von HNO_3 auf Legierungen (Montemartini u. Colonna) 13. — Legierungen des Mn mit Cu u. Ni (Shemtschushny etc.) 14. 1257. — Potential u. Natur metall. Legierungen (Puschin) 108. — Härte u. Mikrostruktur der Pb- u. Sb-Legierungen (Ssaposhnikow u. Kaniewski) 110. — Co-Cu-Legierungen (Konstantinow) 111. — Härte u. Mikrostruktur der Cd- u. Zn-Legierungen (Ssaposhnikow u. Ssacharow) 111. — Legierungen von Ni u. Sn (Vigouroux) 220. — Alte Bronzen (Skinder) 220. — Elektrolyt. Korrosion von Messingsorten (Lincoln etc.) 842. — Gleichgewicht im System Ni-Bi (Portevin) 447. — Temperaturkoeffizient der elektr. Leitfähigkeit der Metallegierungen (Guertler) 712; (Rudolfi) 1373. — Manganschmelzen (Guillet) 805. — Legierungen des Cu mit Co, Fe, Mn u. Mg (Sahmen) 805. — Legierungen Ni-Sn etc. (Voss) 806. — Einw. von Hg auf die Legierungen anderer Metalle (Mallet) 1033. — Legierungen des Al mit Cu etc. (Gwyer) 1033. — Legierungen des Ca mit Zn etc. (Dónski) 1035. — Legierungen von Cu u. Mg (Urasow) 1038. — Härte der Legierungen von Pb u. Sn (Ssaposchnikow) 1450. — Härte der Legierungen Al u. Zn (Ssaposchnikow) 1450. — Cu, Ag, Pb (Friedrich u. Leroux) 1607. — Binäre Legierungen (Revillon) 1675. — Selektive Färbung (Böhler) 1675. — Anwendung der Farbenphotographie in der Metallographie (Goerens) 1924. — Schmelzdiagramme der binären Systeme Pt-As u. Bi-As (Friedrich u. Leroux) 1924. — Schmelzdiagramm der Co-As-Legierungen (Friedrich) 1925. — Legierungen Pt-Tl (Hackspill) 1968. — Elastizität u. innere Reibung von Legierungen aus Cd u. Zn (Voigt u. Miller) 1968. — Cu-Sn-Legierungen (Sackur u. Pick) 2140. — Elektrolyt. Korrosion von Legierungen Cu-Al (Rowland) 2141. — Vanadin-Eisenlegierungen (Vogel und Tammann) 2141.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Strukturelle Umlagerungen in der organ. Chemie (Tiffeneau) 112. — Hydrogenationsmethode mittels fein zerteilter Metalle (Mailhe) 114. — Organ. Chemie (Graebe) 342. — Flüchtigkeit in gewissen Gruppen gemischter C-Verbb. (Henry) 513. 2014. — Stereochemie (Paternò) 615. — Kohlenstoffmolekül (Redgrove) 713. — Chemie im Raume (Ciamician) 713. — Intermediäre Prodd. u. Strukturen (Tiffeneau) 808. — Best. der Verbrennungswärme von organ. Verbb. (Fischer u. Wrede) 932. — Gegenseitige Verdrängung der Komponenten der Molekularverbb. (Menschutkin) 1039. — Mesohydrie (Auwers) 1047. — Ursprung der Farbe in organ. Verbb. (May) 1153. — Molekulare Spaltungen mittels fein zerteilter Metalle (Mailhe) 1374. — Ungleichheit der 4 C-Valenzen (Nef) 1827. — Beziehung zwischen DE. u. isomerisierender Kraft von organ. Lösungsmitteln bei Enol-Keton-Desmotropen (Michael u. Hibbert) 1828. — Flüchtigkeit in den Methylierungsserien der Methylderivate CH_3X (Henry) 2014. Konstitution u. Krystallform (Jaeger) 114.

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Kohlenwasserstoffgleichgewichte (v. Wartenberg) 220. — Explosive Verbrennung, besonders der KW-stoffe (Bone) 2014.
Einw. von As auf Alkylhalogenderivv. (Auger) 15. — Fraktion. Dest. der höheren Normalparaffine aus Braunkohle im Vakuum des Kathodenlichtes (Krafft) 343. — Einw. der stillen elektr. Entladung auf feuchtes Methan (Löb) 514. — Methyldinormalpropylmethan (Clarke) 808. — Kp. von Isobutan (Noyes u. Philipps) 933. — Einw. von Hitze auf die Alkyljodide (Kahan) 1040. — Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Bromide $C_nH_{2n+1}Br$ u. $C_nH_{2n}Br_2$ (Faworski) 1041. — Krystallform von aliphat. Halogenderivv. mit Rücksicht

auf die Strukturtheorie von Barlow u. Pope (Jaeger) 1676.
Disekund. Butylenmonochlorhydrin (Krassuski) 16. — Katalyt. Isomerisation der Butylene (Ipatjew u. Sdzitowecki) 114. — Einw. von Ammoniak auf die Oxyde und Chlorhydrine von Hexylen und Tetramethyläthylen (Krassuski u. Duda) 809. — Mangel an C bei den Kondensationsprodd. von Äthylen u. Acetylen (Jowitschitsch) 1153. — Kondensationsprodd. von Äthylen u. Acetylen (Jowitschitsch) 1154. — Addition von Ammoniak an organ. asymmetr. α-Oxyde (Krassuski) 1257. — Äthylene (Bouveault) 1874. — Acetylentetrachlorid etc. als Lösungs- u. Extraktionsmittel (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 1451. — Acetylentetrachlorid u.-dichlorid (Tompkins) 1504*.
Einw. von alkal. Quecksilbercyanid auf Halogenäthylen u. -acetylen (Hofmann u. Kirmreuther) 817. — Metallacetylenverbb. (Makowka) 1609.

Alkohole und Äther.

Zers. primärer Alkohole in Aldehyde u. H (Bouveault) 1375. — Einw. von metall. Ca auf Alkohole (Perkin u. Pratt) 1610.
Umwandlung von Methylalkohol in Formaldehyd (Orlow) 114. 1155.
Viscosität von Äthylalkohol (Gaillard) 221. — Mischungswärmen von W. und A. (Van Laar) 221. — Verhalten von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen gegen Oxydationsmittel (Denis) 344. — Legg. in Gemischen von A. u. W. (Cuno) 344. 933. — Einfluß von Radikalen auf die komplementären Valenzen des O (Tschelinzew) 811. — Messung der Geschwindigkeit des Schalles in Fl. (Dörsing) 933. — Refraktion der Mischungen von A. und W. (Doroszewski u. Dworzanczyk) 1875. — Brechungsindices von A.-W.-Mischungen (Andrews) 1451.
Isomerisation des Isobutylalkohols durch salpetrige S. Isobutylamin (Henry) 222.
Darst. von prim. Äthern (Hamonet) 1528. — Primäre Äther (Reychler) 2015.
Spaltung des sek. Octylalkohols (Pickard u. Kenyon) 640.
Flüssige Krystalle von Verbb. des Cholesterins (Gaubert) 16. — Kolloidrkk. von wss. Lecithin- u. Cholesterinsuspensionen (Porges u. Neubauer) 847. 1258. — Cholesterin (Diels u. Linn) 811. 1156; (Menozzi) 1377; (Windaus) 1257. 1453. — Cholesterin. Bombicesterin (Menozzi u. Moreschi) 1377. — Spongosterin (Henze) 2144.
Einw. von Jodzinkallyl auf die Anhydride von einbas. SS. (Saizew) 1157.
Alkylglykolchlorhydrinäther u. ihre Umwandlungen (Houben u. Führer) 447; (Hoering) 812. — Einw. von Alkalien auf Alkylglykolhalohydrinäther (Houben) 1676. — Farbe von Äthylenglykol u. Glycerin (Spring) 1041.
Beziehungen des Tetramethylenoxyds zum Pinakolin (Delacre) 1458.
Mono- u. Dichlorhydrin aus Glycerin u. gasförmiger HCl (Boehringer & Söhne) 1655.* 1656*. — Derivv. von Epichlorhydrin (Paternò u. Cingolani) 1764.
Diacylate aus Glycerin etc. (Ulzer etc.) 423*. — Katalyt. Esterumsetzung (Kremann) 1157. — Verseifung der Glycerinester (Wegscheider) 1159. — Einfluß der Halogene auf das Lichtbrechungsvermögen von Fetten u. Ölen (Storp) 1379. — Flüchtige u. nichtflüchtige Substanzen, die sich beim Ranzigwerden der Fette bilden (Scalat) 2085. — Glyceride (Cesàro) 1611. — Lecithin (Mayer) 1453.
Krystallisierter d-Talit (Bertrand u. Bruneau) 1529. 2086.

Mineralsäureester.

Alkal. Verseifung von Alkylnitraten (Klason u. Carlson) 1830.
Chlormethylsulfat (Houben u. Arnold) 17.
Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin (Prunier) 115. — Organ. Nitrate (Carlson) 933. — Dimethylsulfat (Soc. anonyme des prod. chim. des fontaines) 1112*. — Glycerinnitrate (Will) 2015.

Schwefel- u. Selenverbindungen der Alkyle und Säuren.

Organ. Polysulfide (Holmberg) 1611. — Einw. von Dimethylsulfat auf Alkalipolysulfide (Strecker) 1874. — Einw. von Natriumäthylat auf Trichlormethylsulfochlorid (Brown u. Cowie) 1041.
Einw. von NaOH auf Verbb. der Dithioglykolsäure und Diselenodiglykolsäure (Frerichs u. Wildt) 2144.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Aliphat. Nitroverbb. (Ray u. Neogi) 1160.
Borsäuresalze des Hexamethylentetramins (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr. 75*. — Hydrate quaternärer Basen (Crichton) 222. — Dampfdrucke von Triäthylamin, 2,4,6-Trimethylpyridin u. ihren Mischungen mit W. (Lattey) 615. — Fl. Triäthylamin (Lattey) 615. — Einw. von salpetriger S. auf Allylamin (Henry) 615.

— Amylamin (Chemische Werke vorm. H. Byk) 1002*.
Dialkylaminodimethylcarbinolhalogenalkylate u. ihre Benzoylverbb. (Riedel) 1224*. — Darst. von primären Aminoalkoholen (Gault) 1676.
Einw. von Hydrazin auf Diazoacetamid u. Diazoessigester (Curtius etc.) 813. — Beständige, wasserlösliche Ag-Verbb. (Busch) 1114*.

Zn-, Sn-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

Antimon- u. Zinnthioglykolsäuren (Holmberg) 718.
Einw. von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester u. Nitroparaffine (Bewad) 115. —
Alkylverbb. von Au (Pope u. Gibson) 615. — Umwandlung der Organomagnesiumverbb. in Amincomplexe (Tschelinzew) 1160. — Synthesen mittels metallorgan. Verbb. (Zeltner) 2017.
Isomerie bei Oxoniumverbb. (Tschelinzew) 811. — Reduzierende Eigenschaften der Organometallverbb. (Letellier) 1378. — Gegenseitige Umwandlungen der Mg-Ammonium- und Mg-Oxoniumkomplexverbb. (Tschelinzew) 2018.

Aldehyde.

Löslichkeit von Disulfitverbb. der Aldehyde u. Ketone (Coppock) 222.
Formaldehyd (Reychler) 714. — Formaldehyd-Natriumhydrosulfit (v. Meyer) 934. — Formaldehydsulfoxylat (Badische) 1222*. — B. geschwefelter Aldehyde (Vanino) 1529. — Lagg. von Formaldehyd (Delépine) 1830.
Metacetaldehyd (Hantzsch u. Oechslin) 18. — Kondens. von Acetaldehyd (Raper) 223. — Kondensation von Chloral mit primären aromatischen Aminen (Wheeler) 935. — Chloralalkoholate; Beziehungen zu Pseudoammoniumbasen (Kuntze) 1560.
Tertiäre Triacetalbase; Arecaidinaldehyd (Wohl u. Grosse) 382.
Glucosamin im Tierkörper (Stolte) 224. — Synthesen mit Verbb., die die Gruppe $(CH_3)_2 \cdot C(Cl) \cdot C\leqq$ enthalten (Henry) 224.
Rk. zwischen ungesättigten Verbb. u. Organomagnesiumverbb. (Kohler) 225.
Dimethylglyoxim (Gandarin) 2019.
Einw. magnesiumorgan. Verbb. auf Tiglinaldehyd (Abelmann) 115.
Monomolekularer Succindialdehyd (Harries u. Hohenemser) 936. — Moldispersion des Succindialdehyds (Harries) 1529.

Ketone.

Einw. von met. Ca auf Ketone (Law u. Perkin) 1610. — Einfl. von SS. u. Alkalien auf die B. v. Acetoxim (Barrett u. Lapworth) 937. — Oxydation v. Aceton durch $KMnO_4$ (Fournier) 1611. — Orthoketonäther (Hess) 1863*. — Einw. von NH_2 auf Methyläthylketon (Traube) 1529.
Aliphatische Ketone (Dakin) 1258. — Einw. der Organomagnesiumverbb. auf auf das Äthylidenaceton (Gry) 1677.
Ketene (Wilsmore) 348; (Staudinger u. Klever) 1260. 1453. 1978; (Wilsmore u. Stewart) 1677. — Synthesen mit Organometallverbb. des Zn; β-acetoxylierte Ketone (Blaise) 616. — Alkyl-Vinylketone u. entsprechende β-Chloräthylketone (Blaise u. Maire) 1613. — Rkk. von β-Chloräthyl- u. Vinylketonen (Maire) 1614. — Einw. von N-haltigen Ketonreagenzien auf Chloräthyl- u. Vinylketone (Maire) 1614. — α,α-dialkylierte β-Ketomalkohole (Blaise u. Herman) 1765. — Synthesen mit Hilfe von β-Chloräthyl- u. Vinylketonen (Blaise u. Maire) 1830.
Ammoniakrk. zur Unterscheidung zwischen Enol- u. Ketonderivv. (Michael u. Hibbert) 230. 514.
Dimethylketol (Diels u. Stephan) 18. — Synthese mit Organozinkderivv. Ketonalkohole (Blaise u. Herman) 1580.
Fixierung von Aminen durch die doppelte Bindung von Vinylketonen (Blaise u. Maire) 2086.

Säuren.

Esterbildung (Goldschmidt u. Ûdby) 116. — Darst. von Estern (Reychler) 1042. — Esterifizierungskonstanten der normalen Fettsäuren (Sudborough u. Gittins) 1260. — Abspaltung von HCN aus α-bromsubstituierten Fettsäuren unter B. von Aldehyd, bezw. Keton (Moßler) 1970.
Oxydation der Ammoniumsalze von Oxyfettsäuren mit H_2O_2 (Dakin) 1161. — Einw. von met. Mg auf aliphatische SS. Nachw. von Ameisensäure (Fenton u. Sisson) 1379.
Konz. Ameisensäure aus Formiaten (Chem. Fabr. Grünau, Landshoff & Meyer) 998*.
Oxydierende Kraft von Kupferacetatlsgg. (Mathews u. Mc Guigan) 54. — Essigsäureester (Henry) 231. — Fettsaure Salze des Be etc. (Glassmann) 616. — Platinblau (Hofmann u. Bugge) 812. — Triazoessigsäure u. Triazoaceton (Forster u. Fierz) 937. — Darst. von Acetamid durch Einw. v. NH_4OH auf Äthylacetat (Phelps) 1261. — Nitroacetonitril (S...

kopf u. Bohrmann) 1678. — Einw. von Mg auf Bromessigsäureester (Stollé) 1679. — Acetylierung (Law) 1831. — Neuronal (Mannich u. Zernik) 1831.

Verdampfungswärme von Propionsäure (Faucon) 1379. — Dampfdichte der Propionsäure (Faucon) 1615. — Azoimide von Propionsäureester u. Methyläthylketon (Forster u. Fierz) 2019.

Oxydation von Buttersäure mit H_2O_2 (Dakin) 1160.

Abspaltung von CO aus Trimethylessigsäure u. Phenyldimethylessigsäure (Bistrzycki u. Mauron) 19. — Die bei der Eiweißfäulnis auftretenden Fettsäuren; opt.-akt. Valeriansäure u. Capronsäure (Neuberg u. Rosenberg) 514. — l- u. d-Capronsäure (Neuberg u. Rewald) 1925.

Mercuriheptylat (Bornwater) 848.

Alkylester der hochmolekul. Monojodfettsäuren (Farbenfabriken) 72*. — Gesättigte Fettsäuren und deren Ester (Boehringer & Söhne) 185*. — Amide der höheren Fettsäuren (Chem. Werke Hansa) 820*. — Verwandlung von opt.-inakt. Triolein in ein opt.-inakt. Glycerid u. eine opt.-aktive S. (Neuberg u. Rosenberg) 515; (Lewkowitsch) 1042. — Löslichkeit von Stearinsäure in A. (Emerson) 618. — H_3PO_4-Ester (Ulzer u. Batik) 997*.

Addition von Mercaptanen an ungesätt. SS. (Posner) 231. — Reduktion mit Pt u. H (Willstätter u. Mayer) 2087. — Einw. von Ozon auf dreifache Bindungen (Harries) 449; (Molinari) 1261; (Harries) 1970. — Derivv. der Undecylensäure (Bornwater) 848.

Homologe der Diglykolsäure (Jungfleisch u. Godchot) 716. — Nitrosodiglykolamidsäureester u. -hydrazid (Curtius etc.) 814. — Glykolsäure (Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rößler) 1220*. — Dithioglykolsäure (Kalle & Co.) 1221*. — Oxydation der Ammoniumsalze gesättigter Fettsäuren mit H_2O_2 (Dakin) 1259. — Antimonthioglykolsäure (Rosenheim) 1531.

Hydrolyt. Spaltung acetylierter Oxycarbonsäuren (Rath) 717. — Oxybehensäure (Epifanow) 2019. — γ-Oxytetrolsäure (Lespieau u. Viguier) 1379. — Erythronsäure u. i-Erythrit (Lespieau) 515.

Estersalzanhydride der zweibas. gesättigten organ. SS. (Mol) 849. — Einw. von trockenem Ammoniak auf Oxalsäureäthylester (Phelps etc.) 350. — Reduktion des Oxalesters (Traube) 619. — Oxalsäureimidchloride (Bauer) 814. — Refraktometr. Unterss. von Methanderivaten, in denen 2—8 H durch negative Radikale ersetzt sind (Haller u. Muller) 2020.

β-Lactonsäure aus Aceton u. Malonsäure (Meldrum) 1765. — Einw. von Formaldehyd auf Ammoniumsalze des Nitromalonesters (Battaglia) 2020.

Komplexverbb. von organ. Imiden (Tschugajew) 1162. — Einw. von Phenylhydrazin auf Itadibrombrenzweinsäure (Fichter u. Guggenheim) 450. — Adipinsäure aus Cyclohexanol (Mannich u. Hâncu) 1177. — Synthesen von zweibas. SS. (Blanc) 1615. 1616. — α-substituierte Adipinsäuren (Bouveault u. Locquin) 1928. — Dest. des azelainsauren Ca (Harries u. Tank) 117. — Rk. zwischen Methylenchlorid u. Natriummalonester (Tutin) 1161. — Phenylester der Mesaconsäure (Clarke) 1531. — Hochschmelzende SS. des Japanwachses; Nondecamethylendicarbonsäure (Schaal) 451.

Methyläthyläpfelsäure (Shdanowitsch) 1161.

Einw. von Zn oder Mg auf Gemische von α-Bromfettsäureestern mit Oxalester (Rassow u. Bauer) 1679.

Dichlormuconsäure (Radulescu) 1832.

ω-ω'-Dibrom- u. Dichlordicarboxylglutarsäureester (Guthzeit u. Lobeck) 621.

Verhalten von Brechweinstein gegenüber Fe- u. Al-Verbb. (Werner) 515. — Zers. der Tartrate von Ca u. Ba durch die Alkalichloride (Cantoni u. Jolkowsky) 718. — Natriumantimonyltartrat (Plimmer) 878. — Drehung des Weinsäureäthylesters in aliphat. Halogenderivv. (Patterson u. Thomson) 1162. 1679. — Organ. Eisensalze (Rosenthaler u. Siebeck) 1261.

Dioximinobernsteinsäureäthylester (Wahl) 1042. — Dioximinobernsteinsäure (Wahl) 1042. — Einw. von salpetriger S. auf Dioximinobernsteinsäureäthylester (Wahl) 1043. — Einw. der Hitze auf racem. α, α'-Dioxyadipinsäure u. Meso-α, α'-dioxyadipinsäure (Le Sueur) 2021. — Methylencitronensäure (Farbenfabriken) 1111*.

Drehungsvermögen etc. des Saccharins u. der Alkalisaccharinate (Rimbach und Heiten) 1765.

Einw. der Diazochloride auf α- u. γ-Bromacetessigester (Favrel) 815. — Bisacetessigestermalonyldihydrazon (Bülow) 1262. — Kondensation von Aceton mit Oxalester (Clark) 1379. — Kondensation von Maleinsäure mit Acetessigester (Trephiljew) 1532. — Acetessigesterkondensation (Dieckmann u. Kron) 1875.

β-Ketosäureamide (Moureu u. Lazennec) 283. — Kondensation der Hydrazine mit Acetylennitrilen u. β-Ketosäurenitrilen (Moureu u. Lazennec) 283. —

β-Ketosäurenitrile (Moureu u. Lazennec) 233. — Einw. von Mg auf Bromfettsäureester. β-Ketonsäureester (Zeltner) 1262. — Kondensationsprodd. von Mesoxalsäure- u. Oxalessigsäureester mit Cyanessigestern (Schmitt) 234.
Dehydracetsäure (Hesse) 2022.
Drehungsvermögen des Mesityloxydoxalsäuremethylesters (Sommerfeldt) 1832.
Glucuronsäure (Lefèvre u. Tollens) 118.

Aminosäuren.

Verbb. von Aminosäuren und Ammoniak (Bergell u. Feigl) 815. 1680. — Reduktion von Aminosäuren zu Aminoaldehyden (Neuberg) 1680. — Reduktion des Glykokollesters (Fischer) 1681. — Esterbildung durch Massenwirkung von Anionen (Holmberg) 2023.
Optisch-aktives Trimethyl-α-propiobetain (Fischer) 622.
Cholin aus Lecithin (Riedel) 1003*. — Quantitative Gewinnung von Cholin aus Lecithin (Moruzzi) 1926; (Mac Lean) 1926.
Wismutsalze der Cholsäure (Wörner) 686*. — Rindergalle (Langheld) 989. — Verhalten der Cholsäure gegen Ozon (Langheld) 1681.
B. von Isoserin aus α,β-Dibrompropionsäure (Neuberg u. Ascher) 235.
Abkömmlinge der γ-Aminobuttersäure (Gabriel u. Colman) 1163. — Waldensche Umkehrung (Fischer u. Scheibler) 1532. — Oxyaminosäureester (Les établissements Poulenc frères u. Fourneau) 1956*.
Oxydation von Leucin etc. mit H_2O_2 (Dakin) 1164. — Leucin aus Nackenband (Samec) 1454. — Isoleucin aus Eiweißspaltungsprodd. (Levene u. Jacobs) 1710. — Isoleucin (Ehrlich) 1970.
Acidylierte Aminoalkylester (Riedel) 1222*.
Verwandlung von l-Serin in aktives natürliches Cystin (Fischer u. Raske) 1538.
α-Propioiminoessigsäure (Stadnikow) 20. 1534. — α-Propioiminobuttersäure (Stadnikow) 21. 1534. — Einfluß von Temp. etc. auf das Drehungsvermögen von wss. Lsgg. von Asparaginsäureestern (Piutti u. Magli) 623.
Einw. von Bierhefe auf Aminosäuren (Effront) 1927. — Chitin (Offer) 623. — Polypeptide (Fischer) 1455.

Kohlehydrate.

Zucker (Van Ekenstein u. Blanksma) 119. — Zuckerarten u. Fehlingsche Lsg. etc. (Nef) 236. — Saccharinsäuren (Kiliani) 940. 1043. — Elektrolysen in der Zuckerreihe (Neuberg) 1165. — Oxydation von Zucker in einem sauren Medium (Bunzel) 1457.
C_5-Zucker aus m- u. p-Saccharin (Kiliani) 624. — Umwandlung der α-Oxysäuren in Aldehyde (Guerbet) 1165. 1879.
Derivv. von Tetramethylglucose (Irvine u. Moodie) 1043. — F. von α-Phenylglucosazon (Tutin) 1166. — Krystallinische, wasserfreie Doppelverb. aus Glucose u. NaJ (Wülfing) 1588*. — Verhalten der Glucose etc. gegen verd. NaOH (Meisenheimer) 1838. — Katalyse der Mutarotation von Glucose durch SS. u. Basen (Hudson) 2146. — Umwandlung von l-Gulose u. l-Idose in l-Sorbose (Van Ekenstein u. Blanksma) 719.
Digitoxonsäure (Kiliani) 1268.
Polysaccharide (Kiliani) 1834. — Rohrzuckerinversion (Meyer) 2147.
Verb. aus Formaldehyd und Milchzucker (Rosenberg) 73*. — Enzymat. Spaltung von Raffinose etc. (Gollmert) 1125*.
Jodstärke (Katayama) 239; (Padoa) 1457. — Reine Stärke (Maquenne) 1264. 1534. — Kolloidale Eigenschaften von Stärke (Fouard) 1264. — Stärke (Gatin-Gruzewska) 1534; (Wolff) 1616. — Einw. von Formaldehyd auf Stärke (Reichard) 1834.
Nitrocellulosen (Müller) 239. — Ameisensäureester der Cellulose (Bemberg, A.-G.) 320*. — Verhalten der Cellulose gegen NaOH (Miller) 458. — Kolloidphänomene des Zellstoffs (Schwalbe) 719. — Kondensation von aromat. KW-stoffen mit Cellulose u. Glucose (Nastjukow) 820. — Hochnitrierte Cellulose, Hydrocellulose u. Oxycellulosen (Berl u. Klaye) 1381. — Nitrierung von Cellulose und Denitrierung von Cellulosenitraten (Berl u. Klaye) 1381. — Xyloidine (Haeussermann) 1382. — Zersetzungskurven von Nitrocellulosen (Willcox) 1534. — Einw. der HNO_3 auf Cellulose (Haeussermann) 2024. — Einfluß der Schwefelsäure bei der Nitrierung, spez. von Cellulose (Kullgren) 2024. — Einw. wasserfreier HNO_3 u. H_2SO_4 auf Cellulose (Rassow u. v. Bongé) 2024.
Hydro- u. Hydratcellulosen (Schwalbe) 239. 1264. — Zellstoffkonstanten (Vieweg) 1617. 2025. — Cellulose u. Derivv. (Schwalbe) 1617. — Cellulose (Grandmougin) 1617.

Derivate der Kohlensäure.

Kohlensuboxyd (Diels u. Blumberg) 516. 1879. — Refraktometr. Beweis der Konstitution des Kohlensuboxyds (Michael) 1617. — Cuproverbb. von CO (Manchot

u. Friend) 1767. — Wrkg. von Carbonylchlorid als eines die Isomerisier. hemmenden Mittels (Lowry und Magson) 1055. — Dissoziation von $COCl_2$ (Bodenstein u. Dunant) 1246.
Bromierung des Urethans (Diels u. Ochs) 120. — Harnstoffsalze von organ. SS. und Acylharnstoffe (Baum) 1166. — Methylencitronensäure (Farbenfabriken) 1589*. — α-Jodisovalerianylharnstoff (Knoll & Co.) 1811*.
Einw. von Semicarbazid auf unges. Verbb. (Rupe u. Hinterlach) 350. — Hofmannsche Rk. von Amid- u. Hydrazinderivv. der CO_2 (Darapsky) 452.
Methylolverbb. des Harnstoffs (Einhorn u. Hamburger) 625. — α-Chlorisovalerianylharnstoff (Knoll & Co.) 686*.
Thioharnstoff (Grossmann) 454. — Doppelverbb. des Thioharnstoffs mit Ag-Salzen (Farbenfabriken) 1111*. — Thiocarbohydrazid (Stollé u. Bowles) 1682.
Kondensation der Alkylguanidine mit Acetessigester etc. (Majima) 1044.
Einw. von fetten Diazokohlenwasserstoffen auf Cyan (Peratoner u. Azzarello) 816. — Bromcyan u. Cyanamidderivv. (Baum) 1166. — Darst. von Cyaniden aus Nitraten oder Nitriten (Müller) 1348*.
Einw. von fetten Diazokohlenwasserstoffen auf HCN (Peratoner u. Palazzo) 21. 625. 816. — Doppelcyanide von Ca, K und NH_4 (Brown) 241. — Methyl- u. Äthylcyanid (Auger) 626. — Reaktionsfähigkeit des Quecksilbercyanids (Hofmann u. Wagner) 817. — Platincyanide (Levy) 1382. — B. einer Doppelverb. von Quecksilbercyanid mit Pyridin (Schroeder) 1383. — Bariumcyanid aus Bariumcyanamid (Badische) 1548*. — Einw. der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf Halogenderivv. des HCN (Tamburello u. Milazzo) 816.
B. von Isocyansäureäthern (Anschütz) 1534.
Rhodanselenige S. und die Best. des Se mit ihr (Iwanow) 2025.
Einw. von Schwefelsäure auf Calciumcyanamid (Jona) 516.

Harnsäure und Derivate.

C,C-Dialkylbarbitursäuren (Chem. Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering]) 76*. — Elektrolyt. Reduktion der Äthylbarbitursäuren (Tafel und Thompson) 121. — Reduktion der Diäthylthiobarbitursäure (Einhorn u. v. Diesbach) 454. — C,C-Dialkylbarbitursäuren (Einhorn) 1000*. — Neue Arzneimittel (Einhorn) 1535.
Pyrimidinderivv. aus Purinkörpern (Steudel) 122.
Oxalkylsubstituierte Derivv. von Xanthinbasen (Farbenfabriken) 499*; 1114*.
Doppelsalze aus Kaffein u. metaphosphorsauren Alkalien (Hoffmann-La Roche & Co.) 1346*.

II. Carbocyclische Verbindungen.

Krystallographisches über Halogenderivv. des Benzophenons u. des Di- u. Triphenylmethans (Jaeger) 134. — Krystallonomie der cycl. C-Verbb. (Jaeger) 2025. — Krystallograph. Unters. von organ. Verbb. (Boeris) 2026.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Octomethylen.

Reduktion des Trimethylens (Willstätter u. Bruce) 123. — Trimethylen (Haehn) 352; (Gustavson) 455. — Cyclobuten (Zelinsky u. Gutt) 455. — Sprengung des Trimethylenringes bei der katalyt. Reduktion (Zelinsky) 455. — Cyclooctadien aus Pseudopelletierin (Harries) 1383. — Vinyltrimethylen (Demjanow) 1683. — Synthese von Derivv. des Cyclopentans mit Hilfe v. Adipinsäuremethylester (Bouveault u. Locquin) 1835. — Cyclooctan u. -heptan (Willstätter und Kametaka) 2087. — Cyclobuten (Willstätter u. Bruce) 2088.
Trimethylenalkohol u. Trimethylenaldehyd (Demjanow u. Fortunatow) 124. 818. — Cyclobutylcarbinol u. seine Isomerisation zu Pentamethylenderivaten (Demjanow) 626. — Umwandlungen des Cyclobutanols (Demjanow u. Dojarenko) 819. — Umwandlung des Tetramethylenringes in den Trimethylenring (Demjanow) 819.
Phenylcyclopentangruppe (Borsche u. Menz) 942. — Cyclobutanon (Kishner) 128.
Einw. von PCl_5 auf Oxytrimethylbernsteinsäureester (Henstock u. Woolley) 627. — 2,2-Dimethyl- u. 2-Isopropylcyclopropancarbonsäure (Blanc) 818. — Synthese mittels Adipinsäuremethyl- und -äthylester (Bouveault u. Locquin) 1169. — Adipinsäure und Cyclopentanoncarbonsäureäthylester (Bouveault u. Locquin) 1835.
Ringerweiterung bei den cycl. Aminen mit der Seitenkette $CH_2 \cdot NH_2$; Alkohol aus dem Amin $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Demjanow) 123. 818. — Einw. von salpetriger S. auf Pentamethylendiamin (Demjanow u. Dojarenko) 818.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Fluorescenz u. chem. Konstitution (Kauffmann) 241. — Fluorescenz, Luminescenz u. chem. Konstitution (Hantzsch) 1889.

Kohlenwasserstoffe u. Halogenderivate.

Orientierende Einflüsse im Benzolkern (Obermiller) 946. — B. von Gemischen von Isomeren mit konstantem F. bei der Friedel-Craftsschen Rk. (Perrier u. Caille) 1928.

Substitution von Cl in CCl_4 durch aromat. Gruppen (Böseken) 719. — Kondensation von Benzoldihalogenderivv. mit Acetyl- u. Benzoylchlorid unter dem Einfl. von $AlBr_3$ (Böseken) 720. — Rk. zwischen Arylhalogeniden und Mg (Spencer und Stokes) 947. — Bildungswärme der organ. Fluorverbb. (Swarts) 1046. — Absorptionsspektren von Bzl.-Dämpfen etc. (Hartley) 1457. — Pyrogene Rkk. (Wilsmore und Stewart) 1617. — Einw. von $AlCl_3$ und HCl-Gas auf Bzl.; Methylphenylcyclopentan (Gustavson) 1684.

Dynamik der Bromierung des Toluols (Bruner u. Dłuska) 1169.

Nitroderivate von o-Xylol (Crossley und Renouf) 1780.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Dinitrobenzole und Nitrophenole (Barker) 456. — Nitrierung von symmetr. m-Dibrom- und m-Dichlorbenzol (Blanksma) 725. — Additionsprodd. zw. aromat. Nitroderivv. und Sublimat (Mascarelli) 947. — o-Oxy-p-nitranilinsulfosäuren (Farbwerke) 1812*. — Spektroskop. Unters. isomerisierbarer Nitrokörper im Ultraviolett (Hedley) 1887. — Einw. von Natriumhydrosulfit auf Dinitrokohlenwasserstoffe (Seyewetz und Noel) 2148.

Elektrolytische Herst. von Nitrosobenzol (Dieffenbach) 911*.

Spaltung von opt.-akt. Ammoniumsalzen mittels Weinsäure (Jones) 1384.

p-Toluidinmonohydrat (Walker u. Beveridge) 244. — Anilinoxydationen mit Halogensäuren (Ostrogovich u. Silbermann) 266. — Einw. v. Dichloressigsäure auf Anilin und seine Homologe (Ostromislensky) 456. — Bromierungen (Acree etc.) 628. 2092; (Cohen u. Cross) 1541. — Ersatz von Alkylradikalen durch Methyl in substituierten NH_4-Verbb. (Jones u. Hill) 628. — Derivv. alkylierter Benzylaniline (Gnehm u. Schönholzer) 860. — Einw. von Dichloressigsäure auf Anilin etc. (Heller) 1171. — Mischungen von Anilin u. m-Kresol, o-Toluidin u. m-Kresol, Aceton u. Chlf. Viscosität u. Molekularverbb. (Tsakalotos) 1384. — Konstit. von substituierten Bromanilinen (Hill) 1385. — Farbige Salze von Schiffs Basen (Moore u. Gade) 1539. — Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen von opt.-akt. Ammoniumverbb. (Jones u. Hill) 1618. — Abhängigkeit der Racemisationsgeschwindigkeit von opt.-akt. Ammoniumsalzen von der Natur der Anionen (Wedekind etc.) 1684. — Hydrogenisation von aromat. Aminen und Chinolin (Ipatiew) 2027. — Wanderung von Br bei der Umlagerung von Nitroaminobrombenzolen (Orton u. Pearson) 2027. — p- u. m-Nitrosoacetanilid (Cain) 2027. — Darst. von p-Toluidin mittels des Hydrats (Friswell) 2092. — Affinitätskonstanten von Basen (Veley) 2148.

Derivv. des Tetramethyl-m-phenylendiamins (Sachs und Appenzeller) 521. — Farbstoffbildung im Ultraviolett (Schall) 1386. — Phenylierung von prim. aromat. Aminen (Goldberg) 244. — p-Aminodiphenylamin (Ullmann) 429*. — p-Nitrodiphenylamin (Ullmann) 1003*. — o-Nitrierte Aminoderivv. der Benzol- u. Naphthalinreihe (Ullmann) 1115*. — Salze u. Ester v. Hexanitrodiphenylamin (Alexandrow) 1173. — o-Amino-p-oxydiphenylamin (Ullmann u. Fukui) 1264. — Bromierung von p-Oxydiphenylamin (Smith u. Orton) 1619.

B. diphenylierter Säureamide durch Einw. von Diphenylharnstoff auf SS. (Herzog u. Hâncu) 1265. — B. von Carbodiphenylimid aus Phenylisocyanat (Stollé) 1879. — Aminophenylharnstoff u. Aminophenylsulfoharnstoff (Rolla) 2028.

Säurehalogenide u. Thiocarbamide (Dixon u. Taylor) 1541.

Einw. von Diazobenzol auf Glutaconsäure (Henrich u. Thomas) 458. — Derivv. v. p-Diazoiminobenzol (Morgan und Micklethwait) 1768.

Triazane (Michaelis) 2092.

Azoxyverbb. (Rotarski) 1620; (Dieffenbach) 1749*. — Oxyazoverbb. (Auwers u. Eisenlohr) 1048; (Auwers) 2032. — Acylderivv. des Benzolazo-p-kresols u. β-Benzolazo-α-naphthols (Auwers und Eckardt) 1771. — Wanderungsfähigkeit von Säureresten in den Molekülen von organ. Verbb. (Auwers u. Dannehl) 2030.

Umlagerung von Azoverbb. in Hydrazone (Dimroth u. Hartmann) 21. — Esterifi-

zierung der Oxyazoverbb. mit Dimethylsulfat (Colombano) 23. 459. — Reduktion von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit (Franzen u. Stieldorf) 721. — Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung (Heller) 1269. — Elektrolytische Darst. von Hydrazokörpern (Darmstätter) 1505*. — Salze von p-Oxyazoverbb. mit SS. (Fox u. Hewitt) 1685. — Rk. zwischen Diazokörpern u. Azofarbstoffen (Lwoff) 1770. — Acetyliertes Kondensationsprod. von Benzolazo-α-naphthol mit Tetramethyldiaminobenzhydrol (Möhlau) 1770. — Wrkg. hypsochromer u. bathochromer Gruppen auf die Farbe von Azobenzol (Gorke etc.) 1879. — Gelbe azoide und violette chinoide Salze aus Aminoazokörpern (Hantzsch u. Hilscher) 1882. — Umlagerungstheorie der Indicatoren (Hantzsch) 1885. — Symmetr. Hexanitroazobenzol (Leemann und Grandmougin) 2094. — 2,4,2',4',6'-Pentanitroazobenzol (Leemann u. Grandmougin) 2095. — Rk. zwischen Diazokörpern u. Azofarbstoffen (Grandmougin) 2096. — Oxyazoverbb.; Einw. von Diazomethan und Mercuriacetat (Smith u. Mitchell) 2149.

Einw. von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin (Curtius u. Mayer) 125. — Oxydation von aromat. Hydrazinen durch Metalloxyde, -permanganate u. -chromate (Chattaway) 1386.

Derivv. des [p-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäuredimethylesters (Bülow und Weidlich) 26. — F. des Phenylhydrazins und einiger Osazone (Fischer) 721. — Verbrennungs- u. Bildungswärme von Hydrazoverbb. (Lemoult) 1776. — Umwandl. aromat. Hydrazine in Diazoniumsalze (Chattaway) 2149.

S-, As-, Si- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.

Magnesiumverbb. von Chloriden der arom. Reihe (Hesse) 685*. — Einw. von Monochlormethyläther auf Phenylmagnesiumbromid (Reychler) 716. — Säurederivv. der p-Aminophenylarsinsäure (Kuratorium der Georg u. Franziska Speyerschen Studienstiftung) 779*. 998*. — Sulfonierung von Benzyläthylpropylsilicyloxyd u. von Benzyläthyldipropylsilicium (Marsden u. Kipping) 1266. — Silicium (Ladenburg) 1621. — Benzyläthylsilicon, Dibenzylsilicon etc. (Robison u. Kipping) 1687. — Opt.-akt. Benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäuren (Kipping) 1688. — Prim. arom. Arsinsäuren (Adler) 1688. — p-Dimethylaminophenylarsinsäure (Michaelis) 1971.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Katalyse der Sulfosäuren (Crafts) 517. — 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolester (Cassella & Co.) 1224*.

1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol (Fichter etc.) 27. — Sulfoxyde u. Sulfine (Hofmann u. Ott) 459. — Dibenzyl- u. Diäthyldisulfid (Price u. Twiss) 1173. — Isomeriefälle bei Disulfiden (Hinsberg) 1267. — Einw. der Senföle auf die Äthylester von Malon- u. Cyanessigsäure (Ruhemann) 1928.

Arylthioglykolsäuren (Kalle & Co.) 1221*.

Phenole und Phenoläther.

Entalkylierung von Phenoläthern (Stoermer) 821.

Ag-Salze des 2,4,6-Tribromphenols (Torrey u. Hunter) 24. — Farbige u. farblose Formen von Ag-Salzen der Halogenphenole (Hantzsch u. Scholtze) 242. — Arom. Hydroxylverbb. (Chem. Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer) 428*. — Einw. von Monochlordimethyläther auf die Alkaliphenolate (Reychler) 716. — Rk. zwischen Phenolen u. 5fach-Chlorphosphor (Autenrieth und Geyer) 722. — Ammoniumphenolat (Buch) 1386. — Bildungsbedingungen der Phenolsulfosäuren (Obermiller) 1387. — 2-Amino-1-phenol-5-sulfosäure (Cassella & Co.) 1656*. — 2,4,6-Trichlorphenol u. seine Umwandlung in chlorierte Chinone (Léger) 1776. — D. der Lagg. von Trimethylcarbinol u. Phenol (Paternò u. Mieli) 1930. — Kondensation von Epichlorhydrin mit Phenolen (Boyd u. Marle) 2032.

Bromierung u. Nitrierung von m-substituierten Phenolen (Blanksma) 724. — 6-Aminodiacetyl-2,4-diamino-1-phenol (Cassella & Co.) 780*. — Hydroxylierte arom. NO_2-Verbb. (Wolffenstein, Böters) 1005*. — Einw. der Chloride des P auf Phenolsulfosäuren (Anschütz) 1049. — Chloraminophenolsulfosäure (Farbenfabriken) 1114*. — Leitfähigkeit von Pikrinsäurelagg. u. die Beweglichkeit des H-Ions (Gorke) 1174. — Metallpikrate (Silberrad u. Phillips) 2033. — Oxydation mittels Pikrinsäure (Bacovescu) 2034.

Trinitrophenetol-2,3,4 (Blanksma) 726. — Benzyläthyl-m-aminophenol u. seine Kondensation mit 1,3-Ketocarbonsäureestern zu Cumarinabkömmlingen (Bülow u. Sprösser) 1050.

Aminophenolsulfosäuren u. Aminokresolsulfosäuren (Schultz) 28. 29. — Sulfierung des o-Nitro-p-kresols (Schultz) 29. — Einw. von Kaliumpersulfat auf p-Kresol (Kumagai u. Wolffenstein) 1051. — o-Brom- u. Bromnitrophenole (Robertson) 2035.
Oxydation von Thymol durch das oxydierende Pilzferment (Cousin u. Hérissey) 352. — Kondensationsprodd. des Thymols etc. (Krewel & Co.) 1345.*
Stellung des J in den Jodguajacolen (Mameli) 25. — Azoderivv. des Guajacols (Colombano u. Leonardi) 127. — Fernwrkg. der Carboxylgruppe (Nierenstein u. Webster) 822. — Jodguajacol (Tassilly u. Leroide) 1388. — Einw. von Thionylchlorid u. PCl_5 auf die Methylenäther von Brenzcatechinderivv. (Barger) 1689. — Einw. von Thionylchlorid auf Piperonyloin, Piperil u. Hydropiperoin (Barger u. Ewins) 2035. — Auxochrome Wrkgg. (Hantzsch u. Staiger) 1888.
Mono- u. Dinitroresorcin u. Resorubrin (Barberio) 518. — Intramolekul. Atomverschiebung bei der Kalischmelze (Tijmstra) 1051; (Blanksma) 1051.
Orcinderivv. (Collie u. Chrystall) 245. — Derivv. der multiplen Ketengruppe (Collie) 246.
Carbaminsäureester der Pyrogallol-1,3-dialkyläther (Basler Chem. Fabr.) 1344*.

Chinone.

Hydrierung von arom. Chinonen (Sabatier u. Mailhe) 1458. — Chinoide Sulfoverbb. (Zincke u. Brune) 1622.
Derivv. von Tetrachlor-o-benzochinon (Jackson u. Carleton) 1835.
Konstitution u. Körperfarbe von Derivv. der Dioxime des Orthobenzochinons u. Naphthochinons (Hantzsch u. Glover) 29. — Tribrommethoxy-o-benzochinonmonomethylhalbacetal (Jackson u. Flint) 822. — Chloranil und Hydrochloranil (Bouveault) 948.
Kondens. von Nitroderivv. des Phenylhydrazins mit Chinonen u. Chinonoximen der Benzolreihe (Borsche) 247. — Farbsalze von Wurster (Willstätter u. Piccard) 2089.
Darst. von o-Nitrobenzylalkohol u. Anthranil (Kalle & Co.) 1345*.

Alkohole.

Einw. der Alkohole auf Na-Benzylat (Guerbet) 1388. 2096. — Kondensationsprodd. von Dibrom-p-oxybenzylbromid u. arom. Basen (Auwers u. Dombrowski) 1774. — Benzylalkohol aus Benzaldehyd (Meisenheimer) 1971.
Lupeol (Van Romburgh) 249.
Einw. von Organomagnesiumverbb. auf die Äthylenoxyde (Fourneau u. Tiffeneau) 830.
Oxydation von m-Nitrobenzoylcarbinol (Evans u. Brooks) 1543.
Arom. Äthanolamine (Farbwerke) 480*.

Aldehyde.

Aldehyde (Ciusa) 519. — Darst. cyclischer Aldehyde (Savariau) 1388.
Einw. der Pyridinorganomagnesiumverbb. auf Aldehyde (Oddo) 31. — p-Dimethylaminobenzaldehyd (Sachs u. Weigert) 32. 33. — Einw. von Organomagnesiumverbb. auf p-Dimethylaminozimtaldehyd (Sachs u. Weigert) 34. — Aldehyde u. Chinone (Lang) 73*. — Oxyharnstoffe u. Carbamidoxime (Conduché) 352. 948. — Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd (Sachs u. Appenzeller) 519. — Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Hydramide (Busch u. Leefhelm) 628. — Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Benzalalphylamine (Busch u. Leefhelm) 630. — Kondensation von Hydrochinon mit Benz- u. Formaldehyd (Schorijgin) 823. — Kondensation von Benzaldehyd mit cycl. Acetonbasen (Pauly u. Richter) 1052. — Azomethinkörper (Pope) 1690. — Einw. von Nitrobenzol auf Aldehydphenylhydrazon unter Einfluß des Lichtes (Ciusa) 1836. — Hydrogenisation des Benzaldehyds und des Benzylalkohols (Ipatiew) 2036.
Phenylaminoacetal (Wohl u. Lange) 383. — p-Tolylacetaldehyd (Kling) 951. — Mesitylentrialdehyd (Bielecki) 1623.
Aromat. Aldehyde (Gattermann) 353. — — Reduktionsprodd. Schiffscher Basen (Anselmino) 1268. — Aromat. o-Oxyaldehyde (Weil) 1504*.
Cycl. Kohlensäureester von Protocatechualdehyd (Pauly) 685*. 999*. — Aromat. Oxyaldehyde, Polyoxyaldehyde etc. (Dreyfus) 1112*. — Synthese des Trimethylgallusaldehyds (Mauthner) 1623.
B. von Diphenolcarbonaten aus den entsprechenden Methylenäthern (Delange) 2037. — Dichlorpiperonal (Delange) 2037.
Vanillin aus Guajacol (Roesler) 73*. — Aldehyde aus aromat. Verbb. mit der der Seitenkette C_3H_5 (Spurge) 911*. — Methylierung von Vanillin mit Methylsulfat (Decker u. Koch) 460.
Benzylaminoacetal u. Analoge (Rügheimer u. Schön) 631. — 3,4-Dioxyphenylglyoxim

u. 3,4-Dioxyphenylalkylglyoxim (Chem. Fabr. vorm. Schering) 1435*.
Einw. von Grignards Reagens auf o-Phthalaldehyd (Nelken u. Simonis) 1696.

Ketone.

Rkk. von Carbonylverbb. mit Hydroxylamin u. Hydroxylaminchlorhydrat (Acree) 1389.
Isoorcacetophenondimethyläther (Tambor) 1554. — Wandlungen der Aminoketone (Gabriel) 1891. — Benzylaminoaceton (Sonn) 859. — ω-Nitroacetobrenzcatechin (Farbwerke) 1225*.

Säuren.

Einw. von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure (Curtius u. Bollenbach) 35. — Esterifizierung von Benzoesäure (Phelps etc.) 727. — Carbonsäurehalogenalkylester (Merck) 780*. — Molekul. Umwandlung bei den o-Azosäuren (Tiffeneau) 828; (Freundler) 1390. — Saccharin (Parmeggiani) 1389.
m-Toluylsäure (Jürgens) 38. — Ersatz von Halogen in 1-Phenylchloressigsäure durch OH- u. OCH_3-Gruppen (Mc Kenzie u. Clough) 2151.
Esterifizierung der Azoderivv. der Oxysäuren mit Dimethylsulfat (Colombano) 126. — Salz- u. Komplexsalzbldg. bei OH-haltigen organ. SS. (Ley u. Erler) 631. — B. von organ. Nitroverbb. durch Einw. von ammoniakal. Silberoxydlsg. (Brunner u. Mellet) 633. — Salicylsäureester des Cholesterins (Golodetz) 859. — Thiosalicylsäure (Cassella) 429*. — Phenylhydrazon der Salicylsäure (Schrötter u. Floob) 727; (Meyer) 728. — Synthese der Salicylsäure (Moll van Charante) 728. — Methylthiosalicylsäure (Farbwerke) 1004*. — Succinylsalicylsäure etc. (Farbenfabriken) 1347. — Flüssige Gemische von Salicylglykolsäuremethyl- u. äthylester (Ges. f. chem. Ind., Basel) 1349. 1350. — Alkylthiosalicylsäuren (Farbwerke) 1748*. — Einw. von Salicylsulfosäure auf Borax (Barthe) 1390. — Leitfähigkeitsmessungen bei Natriumsalzen der isomeren Oxybenzoesäuren. Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Anionen (Ley u. Erler) 2037. — Methylencitrylkresotinsäuren (Farbenfabriken) 429*.
Methylotannin (Herzig) 522. — Tannin (Nierenstein) 824. — Gallusgerbsäure u. Gerbstoffe (Lloyd) 1623.
β-Nitro- u. β-Aminophthalhydrazid (Curtius und Hoesch) 36. — Derivv. von Imiden zweibasischer SS. (Mendelssohn-Bartholdy) 40. — Intramolekulare Kondensation von Phthalanilsäure mit verwandten Verbb. (Tingle u. Lovelace) 360. — Redukt. von Phthalsäure mit Na-Amalgam (Abati u. Minerva) 1780.
Phenylmalonsäurenitril (Hessler) 825.
Synthese von aromat. Bernsteinsäuren (Avery u. Upson) 1778.
Racemisierung durch Alkali, das zur Spaltung der r-Mandelsäure angewendet wird (Mc Kenzie u. Müller) 249. — In Isatin übergehende Verb. aus o-Nitromandelsäure (Kalle & Co.) 426*. — Veresterung der p-Mandelsäure u. Benzoylameisensäure (Kailan) 731. — Reduktionsstufe der Nitrogruppe (Heller u. Sourlis) 826.
Dehydratation der Atro- u. p-Methoxyatrolactinsäure (Bougault) 1930.
α-Cyan-γ-phenylacetessigsäureäthylester (Smith u. Thorpe) 250.
Chinonoximcarbonsäure (Houben u. Brassert) 360. — Fixierung von HCN durch Benzoylacrylsäure (Bougault) 2096.

Aminosäuren.

Eugenolester von o- u. m-Aminobenzoesäure (Riedel) 185*. — Urethan aus m-Amino-p-äthoxybenzoesäure (Aktienges. für Anilin-Fabr.) 428*. — p-Aminobenzoesäurealkaminester (Farbwerke) 1004*. — Nitrierung des Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure (Reverdin u. de Luc) 1058. — Anthranil (Heller) 1268; (Kalle & Co.) 1346*. — Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf den zweiten Ester der p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure (Pérard) 2097. — Sulfamide der p-Aminobenzolsulfosäure (Gelmo) 2150.
Kondensation von Aminooxysäuren mit aromat. Aldehyden (Puxeddu) 827.
Phenylglycinester (Imbert u. Konsort. f. elektrochem. Ind.) 1006*. — Tyrosin (Aloy u. Rabaut) 1691. — Spaltung der Phenylaminoessigsäure in die opt.-akt. Komponenten (Fischer u. Weichhold) 2038.
Synthetisch verwertbare Derivv. der Aminosäuren (Gabriel) 728. — Opt.-akt. Dibenzylasparaginsäure u. Dibenzylmalaminsäure (Lutz) 2039.
Benzoylaminoisobuttersäurelactimon (Mohr u. Geis) 1624.
Diamino- u. alkylierte Diaminobenzoylalkamine (Einhorn) 1004.
Derivv. von l-Phenylalanin (Fischer und Schoeller) 128. — Einw. von Tyrosinase auf dem Tyrosin nahestehenden Körper (Bertrand) 633. 1624. — Tyrosinase u. rac. Tyrosin (Bertrand u. Rosenblatt) 1391. 1691. — Spaltung rac. Amino-

säuren mittels Hefe (Ehrlich u. Wendel) 1632. — Derivv. des 2,5-Dijod-l-tyrosins (Abderhalden u. Guggenheim) 2039.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Jodhydrine u. Alkyljodhydrine des Styrols (Tiffeneau) 42.

Refraktion von Diphenylhexatrien u. verwandter KW-stoffe (Smedley) 1691.

Phenole und Phenoläther.

o-Vinylphenole (Fries u. Fickewirth) 1053.

Phenole u. Phenoläther mit Isoallylseitenkette (Béhal u. Tiffeneau) 1624. — Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette (Béhal u. Tiffeneau) 1625.

Phenylumlagerungen bei den aromat. Jodhydrinen u. Glykolen (Tiffeneau) 828. 830.

Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Styroloxyd (Tiffeneau u. Fourneau) 1776.

p-Methoxyzimtaldehyd in Estragonöl. Derivv. des Estragols (Daufresne) 130. 1626.

Phenylisocrotophenon (Wieland u. Stenzl) 361.

Säuren.

Veresterung der Zimtsäure u. Hydrozimtsäure (Kailan) 730. — Veresterung der Nitrozimtsäuren (Kailan) 731. — Addition von Halogen an Zimtsäure (Michael u. Smith) 831. — β-Alkylzimtsäuren (Schroeter) 832. — Einw. von Na-Benzylcyanid auf Zimtsäureester (Avery u. Mc Dole) 1777.

Einw. nascierender unterjodiger S. auf SS. vom Typus R—CH=CH—CH_2—COOH (Bougault) 1175. 1458.

2-Methylcumarin (Peters u. Simonis) 1459. — Restaffinitäten der Cumarine und Thiocumarine (Clayton) 1931. — Cumarinderivv. (Reychler) 2097.

Einw. von Hydroxylamin auf Acetylennitrile etc. (Moureu u. Lazennec) 233.

β-Phenylzimtsäure (Rupe u. Busolt) 131.

Kondensationsrkk. von α,β-unges. Aldehyden: Benzolringbildungen (Meerwein) 732. — Stereoisomere β-Arylzimtsäuren (Stoermer u. Friderici) 833.

Substanzen mit leicht lösbarer C-N-Bindung (Emde) 460.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbb. u. den entsprechenden hexahydrierten (Mascarelli u. Pestalozza) 252. 836. — Isomere Umwandlungen (Faworski u. Borgman) 868. 1175. — Cyclohexan als kryoskop. Lösungsmittel (Mascarelli u. Benati) 522.

Isomere Sechsring-KW-stoffe C_7H_{12} (Wallach) 2155. — Verhalten des β-Cyclohexyläthylamins gegen salpetrige S. (Wallach) 2157. — Ring-KW-stoffe mit semicycl. Bindung (Wallach) 2158.

1 : 1-Dimethyl $\Delta^{3,5}$- u. 1 : 1-Dimethyl $\Delta^{2,5}$-dihydrobenzol (Crossley u. Renouf) 1779.

1, 4-Dimethyl-1-trichlormethyl-4-oxydihydrobenzol (Zincke u. Schwabe) 1621.

Alkohole.

Inosit (Müller) 268. — Beziehung des cycl. Inosits zu den aliphat. Zuckern (Neuberg) 2152.

Konstitution des Phytins (Neuberg) 2152.

Ketone.

Kondensationsprodd. von cycl. Ketonen mit aromat. Aldehyden (Wallach) 637. — Von β-Hexahydrocarvacrol sich ableitendes Keton (Brunel) 733. — Phenol- u. Salicylsäure aus Hydrobenzolderivv. (Kötz u. Götz) 952. — Tautomerie von cycl. Monoketonen (Mannich u. Hâncu) 1175. — Umwandlung von Methylcyclohexanonazin im Methylcyclohexylhydrazin (Kishner) 1177. — Chem. Wrkg. des Lichtes (Ciamician u. Silber) 1460.

Säuren.

Oxydation der Δ_1-Cyclohexenessigsäure (Wallach) 2157.

Einfluß der Alkylgruppen beim Auf- und Abbau von Alkyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureestern-1 (Kötz) 252.

$\Delta^{2,5}$- u. $\Delta^{1,3}$-dihydrophtalsäure (Abati) 1780.

Diazoessigester u. m-Xylol (Buchner u. Delbrück) 634.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Oxydation von Limonen mit Chromylchlorid (Henderson) 254.

Thujen- u. Carvestrendihaloidhydrate (Kondakow) 733.

Camphen (Badische) 424*. — Camphen aus dem Öle der Abies sibirica (Schindel-

meiser) 461. — Camphen aus Pinenchlorhydrat (Weizmann u. The Clayton Aniline Co. lim.) 1811*. — Halogenfreies festes Camphen (Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. E. Schering]) 1811*. 1864*.
Derivv. des Santens C_9H_{14}; Bicyclo-[2·2-2]-octan (Semmler u. Bartelt) 365. 635. 836. 1626. — Santen (Aschan) 461.
Einw. des Ozons auf Terpentinöl (Harries u. Neresheimer) 522. — Terpene und ätherische Öle (Wallach) 687. — Magnesiumverbb. von Pinenchlorhydrat (Hesse) 686*. — Hydratation von Pinen (Barbier u. Grignard) 734. 1391. — Terpene u. Campher (Tschugajew) 1179. — Oxydationsprodd. von Pinen (Henderson u. Heilbron) 1628. — Hydratation von d-Pinen (Smirnow) 2152.
Caryophyllenreihe (Deussen) 1932. — Sesquiterpen aus Oleum cadinum (Lepeschkin) 2040.

Terpenalkohole.

Dimenthyldimethylenäther (Lingner) 184*. — Menthyl- u. Bornylester von β-Phenylpropion-, Zimt- u. Phenylpropiolsäure (Hilditch) 837. — Terpine, Terpineole u. Terpene aus Methylisopropylcyclopentan (Haworth u. Perkin jun.) 1780.
Borsäureborneolester (Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co.) 73*. — Fettsäureisobornylester aus Pinenhydrochlorid oder -bromid (Chem. Fabr. von Heyden) 74*. 1345*. 1436*. — Alkoxyacetylverbb. von Alkoholen der hydroaromat. Reihe (Farbenfabriken) 566*. — Spaltung der Alkohole in ihre optischen Komponenten; Darst. der Borneole (Pickard u. Littlebury) 639. — Oxalsäureester des Isoborneols (Basler & Co.) 998*. — Neues Borneol (Aschan) 1692.
o-Derivv. von Camphen (Milobendski) 1180.
Bindungsauflösung unter Wasseraddition bei Terpenverbb. (Wallach) 2164.
Santalole $C_{15}H_{24}O$ (Semmler) 1934.

Terpenaldehyde und -ketone.

Opt.-akt. p-Menthon (Kötz u. Schwarz) 258. — Kondensation von Ketonen mit der Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH$: mit Estern (Clarke etc.) 839. — Menthazine (Kishner) 1178.
Rk. zwischen Cyandihydrocarvon, Amylnitrit u. Natriumäthylat (Lapworth u. Wechsler) 366. — Einw. von Mg-Methylhaloiden auf Carvon u. Dihydrocarvon (Rupe u. Emmerich) 1972.
Umbellulon $C_{10}H_{14}O$ (Semmler) 462; (Tutin) 1270.
Fenchon (Bouveault u. Levallois) 1181. — Isofenchon $C_{10}H_{16}O$ (Wallach) 2167.
Sabinaketon; α-Phellandren (Wallach) 2153.
Abtrennung des Camphers $C_{10}H_{16}O$ aus campherhaltigem Fenchon. Santen C_9H_{14} (Semmler) 131. — Synthetischer Campher (Tutin) 368. — Hg-Derivv. von Campher (Marsh u. de Jersey Fleming-Struthers) 1181. — Campher aus Isoborneol (Badische) 1810*.
Einfluß von Verunreinigungen auf die Mutarotation des Nitrocamphers (Lowry u. Magson) 1055. — Einw. von Diazomethan auf Isonitrosocampher (Forster u. Holmes) 1270.
Hydropinencarbonsäurealdehyd (Houben u. Doescher) 133. — Derivv. von Camphenilon (Bouveault u. Blanc) 1271.

Terpensäuren.

Teresantalsäure (Semmler u. Bartelt) 44.
Terpandicarbonsäure-1,8- u. ein dicycl. Keton (Barbier u. Grignard) 1391.
Aminocampholss. (Rupe u. Splittgerber) 42.
β-Campholenlacton (Blanc) 255. 1056.
Arom. Amide u. Imide von Camphersäure (Wootton) 255. — Neutrale Camphersäurealkylester (Riedel) 424*. 1504*. — Rac. Dihydrocamphersäure (Bouveault u. Locquin) 1056. 1927. — Neutr. Camphersäuresantalolester (Riedel) 1113*. — Dimethylcampholid (Komppa) 1698.
Kondensationen mit Cinensäure (Rupe u. Liechtenhan) 1974.
Einw. von sekund. Aminen auf Campheroxalsäure (Tingle u. Williams) 840. — Einw. primärer u. tertiärer Amine auf Campheroxalsäure (Tingle u. Williams) 1182. — Camphocarbonate der Amine (Minguin) 1391. — Kinetik der CO_2-Abspaltung aus Camphocarbonsäure (Bredig u. Balcom) 1392.
Camphoryldithiocarbaminsäure; Camphorylthiocarbimid (Forster u. Jackson) 257.

Ätherische Öle.

Opt. Drehung von Rosmarinöl (Henderson) 45. — Äther. Öle (Roure-Bertrand Fils) 464; (Haensel) 1837; (Schimmel & Co.) 1838. — Russisches Terpentinöl u. Kienöl (Schindelmeiser) 465. — Curcumaöl (Rupe) 465. — Oleum templinum (Lüdy) 466. — Gegenseitige Löslichkeit von Terpentinöl und Dimethylsulfat (Dubroca) 641. — Äther. Öle der Muskatnuß (Power u. Salway) 734. — Dest. von Corianderöl (Miller) 842. — Ayapanaöl (Semmler) 1057. — Estragonöl (Daufresne) 1057. 1460. 1626. — Öl der Magnolia Kobus (Charabot u. Laloue)

1133. 1694. — Äther. Öl von Brassica rapa var. rapifera (Kuntze) 1272. — Äther. Öl von Cardamine amara (Kuntze) 1272. — Äther. Öl von Tetranthera polyantha (Charabot u. Laloue) 1393. 1694. — Verfälschtes Bergamottöl (Grieb) 1393. Öl von Pinus palustris (Teeple) 1544. — Harzöl (Schultze) 1544. — Bittermandelöl (Taylor) 1840. — Semikatalyse: Oxydation von KW-stoffen an der Luft in Ggw. von P (Colson) 1935.

Harze.

Kautschuk (Ramondt) 133. — Einw. der salpetrigen S. auf Kautschukarten (Gottlob) 466. — Ozonide aus afrikanischen Kautschuksorten (Gottlob) 467. — Verteilung von Protein im Parakautschuk (Spence) 744. — Harz von Pinus Jeffreyi (Leuchtenberger) 1272. — Gummi der Myrrhe (Tollens) 1272. — Lagern u. Konserv. von Kautschuk (Schellmann) 1586. — Festes Präparat aus Kawaharz (Riedel) 1812*. — Kopale (Coffignier) 1936. — Coniferenharze etc. (Schkatelow) 2097.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Derivate von Diphenylenjodoniumhydrat (Mascarelli) 133. — Phenylierte Derivv. des p,p-Ditolyls (Tschitschibabin) 134. — Diazork. der Diphenylreihe (Morgan u. Micklethwait) 1769. — Gegenseit. Verdrängung der KW-stoffreste bei der Rk. von Friedel-Crafts (Duval) 1393. — Isomeres von Diphenylcamphomethan (Haller u. Bauer) 1936.

o-Nitrotriphenylmethan (Kliegl) 468. — Isomere organ. Mg-Verbb. (Schmidlin u. Hodgson) 843. — Derivate des p-Xylidins (Schultz u. Petény) 1393.

Triphenylmethyl (Schmidlin) 842.

Darst. von Hexaphenyläthan (Anschütz) 1546. — Einw. kaustischer Alkalien auf p-Nitrotoluol etc. (Green etc.) 642.

Basen.

Substitutionsprodd. des p-Diaminodiphenylmethans u. p-Diaminodiphenyls (Neumüller) 1694. — Tetrabromdiphenochinon; Cörulignon (Moir) 1628.

Alkohole.

Basenbildende Eigenschaft von C (Norris) 368. — Hexahydrotriphenylcarbinol (Schmidlin u. v. Escher) 846.

Triphenylmethanfarbbasen (Noelting und Philipp) 1272.

Rkk. von aromat. Alkoholen (Fosse) 643.

Salze v. Phenolphthalein u. Hydrochinonphthalein (Green und King) 955. — Phthalide u. Mekonine (Mermod u. Simonis) 1695. — 5-Amino- u. 5-Oxydiäthylphthalid (Bauer) 1183.

Phenole.

Darst. von Dithymol; Einw. von Br (Cousin u. Hérissey) 1388. — Einw. v. Chlor auf Dithymol (Cousin) 1696.

Aldehyde und Ketone.

2,5-Dioxybenzophenon (Herzig u. Hofmann) 1058.

Einw. von KCN auf o-Nitrobenzaldehyd (Ekecrantz u. Ahlqvist) 1546. — l-Benzoin (Mc Kenzie u. Wren) 1629.

Hydrierung aromat. Dione (Sabatier u. Mailhe) 469. — Einw. der Methylharnstoffe auf Benzil (Biltz) 846.

Chinoide KW-stoffe aus Diphenylketen (Staudinger) 1975. — Gefärbte KW-stoffe aus Diphenylketen (Staudinger) 1977.

Säuren.

Säureanilide, Anilosäuren u. Pseudoanilide (Meyer) 736. — Konstitutionsbest. der isomeren o-Ketosäurederivate (Meyer) 738.

Phototropie bei Fulgiden etc. (Stobbe) 2167.

Einw. von Benzilsäure auf Dimethylharnstoff (Angeli) 1836.

Triphenylessigsäure, Tritolylessigsäure (Schmidlin u. Hodgson) 844. — Abspaltung von CO beim Erhitzen von Acylchloriden (Bistrzycki u. Landtwing) 1394.

Tritanreihe (von Liebig) 2169.

Phenenyltribenzoesäure (Errera) 528.

2,4-(3,5-)Dioxytritansäurelacton; (m-)Oxytritansäurelacton (von Liebig) 45.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Inden (Boes) 469. — B. von Hydrindenderivv. aus o-Phenylendiacetonitril (Moore u. Thorpe) 1274.

Naphthalingruppe.

Darst. von Homologen des Naphthalins (Darzens u. Rost) 2100.

Arylsulfosäureester der 1,2- u. 2,1-Aminonaphtholsulfosäuren (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 428*.

Phenylnaphthalindicarbonsäure (Michael u.

Bucher) 524. — Glycidester u. Aldehyde in der Naphthalinreihe (Darzens) 644.
Einw. von $POCl_3$ auf 1,8-Naphthylaminsulfosäure (Dannerth) 848.
Einw. schwefligsaurer Salze auf aromat. Amino- u. OH-Verbb. (Bucherer u. Seyde) 2176.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

2,7-Dibromphenanthren; 2,7 Dibromphenanthrenchinon (Schmidt u. Mezger) 134.
Hydrierung des Fluorens (Schmidt und Mezger) 135. — Fluorenreihe; B. eines Ozonids (Daufresne) 849. — Fluorenperhydrür (Spiegel) 1547. — 9-Aminofluoren (Schmidt u. Stützel) 1896.
Acylbenzoesäuren a. Phthalsäureanhydrid, KW-stoffen u. $AlCl_3$ (Heller) 1113*. — Gleichzeitige B. des 1,6- u. 2,7-Dimethylanthracens (Lavaux) 1184. 1395. — Gleichgewichte bei der Hydrogenisation (Padoa u. Fabris) 1395. — Anthracenderivate aus α-Dianthrachinonyl (Scholl) 1865*.
Farbstoffe der Benzanthronreihe (Badische) 2071*. — Halogenderivate der Benzanthronreihe (Badische) 1112*. — α-Anthramin u. 1,4-Anthradiamin (Pisovschi) 1978. — Benzanthronabkömmling (Liebermann u. Roka) 2040.
Hydroanthracene u. Derivv. (Godchot) 870. — Derivv. d. Dihydroanthracens (Clarke) 1697. — Phthalacen (Errera) 644.
Anthracenderivv. aus α-Dianthrachinonyl (Scholl) 568*. — Phenanthroanthrachinon (Farbwerke) 1223. — Kondensationsprodd. der Anthrachinonreihe (Badische) 1866*. — Leukoalizarin (Grandmougin) 2179.
N-haltige Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 571*. — N-haltige Anthracenderivate (Farbenfabriken) 1013*.
p-Nitrochrysazindimethyläther (Farbwerke) 429*. — Methyläther von Oxyanthrachinonen (Perkin) 646. — Oxyanthrarufin u. Oxychrysazin (Farbwerke) 1223*. — α,β-Oxyanthrachinone, bezw. Anthrachinon-α,β-oxysulfosäure (Wedekind & Co.) 1226*. — Flavopurpurin (Wedekind & Co.) 1229*. — Trimethyläther von Frangula-Emodin u. Aloe-Emodin (Oesterle u. Tisza) 1547. — Anthrachinone (Bentley u. Weizmann) 1697. — Kondensationsprodd. des Chinizarins mit aromat. Aminen (Grandmougin) 2178.
Oxyanthrarufin, bezw. Oxychrysazin (Farbwerke) 1505*. — p-Dibromanthrarufin-, bezw. -chrysazindisulfosäuren (Farbenfabriken) 1592*. — Ersatz von Sulfogruppen durch OH-Gruppen in den Anthrachinon-α-sulfosäuren (Farbenfabriken) 1749*. — 1,5- u. 1,8-Oxyanthrachinonsulfosäuren (Farbenfabriken) 1814*.
Farbstoffe der Anthracenreihe (Badische) 568*. 572*. 1013*; (Farbenfabriken) 1229*. — Gelbe Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe (Badische) 570*. — Grüne bis blaue Farbstoffe der Anthracenreihe (Farbwerke) 570*; (Farbenfabriken) 573*. — Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1012*. — Blaue Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe (Badische) 1814*. — Grüner Küpenfarbstoff der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1865*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Einteilung der Glucoside (Rosenthaler) 136.
Taxikatin (Lefebvre) 396. — Pseudobaptisin (Gorter) 524. — Gewinnung v. Prulaurasin durch Einw. eines l. Ferments auf Isoamygdalin (Hérissey) 525. — Verbenalin (Bourdier) 955. — Amygdalin (Rosenthaler) 1276. — Violarutin (Wunderlich) 1841. — Rhamnoside (Schmidt) 1840. — Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin (Feist) 1841. — Arbutin (Bourquelot u. Hérissey) 1936. 2179.

Bitterstoffe.

Umwandlung v. Barbaloin in β-Barbaloin (Léger) 469. 739. — Einw. von Hydroxylamin auf Santonin (Francesconi u. Cusmano) 956. 1460. — Bromierung des Santonins (Wedekind) 850. — Einw. v. Ozon auf Santonin (Bargellini u. Gialdini) 1629. — Santonin (Klein) 1697.

Gerbstoffe.

Gerbstoffe (Nierenstein) 259.

Farbstoffe, natürliche.

Pflanzenfarbstoffe (Brandel) 137. 470. 1629. 1978. — Catechin (v. Kostanecki und Lampe) 470. — Rottlerin (Herrmann) 525. — Phylloxanthin (Marchlewski) 647. — Rhodophyllin (Willstätter u. Pfannenstiel) 957. — Chlorophyll (Kózniewski u. Marchlewski) 957; (Marchlewski u. Robel) 1630. — Chlorophyllgruppe (Marchlewski) 1058. — Pigment des herbstlich vergilbten Laubes (Tswett) 1276. — Kryst. Chlorophyll (Willstätter u. Benz) 1277. — Beteiligung des P am Aufbau des Chlorophylls (Stoklasa etc.)

1481; (Tswett) 1841. — Phylloporphyrin (Marchlewski u. Piasecki) 1462. 1784. — Brasilinsäure, Lactone von Dihydrobrasilin- u. Dihydrohämatoxylinsäure, Anhydrobrasilsäure etc. (Perkin jun. u. Robinson) 1698. — Nitrofarbstoffe aus Fukugiflavin (Itô) 1842. — Säurederivate der Chlorophylline (Tswett) 2179.

Blutfarbstoffe. Blutfarbstoff (Marchlewski u. Rettinger) 647. — Verhalten des Oxyhämoglobins gegenüber Reduktionsmitteln (Hüfner) 739. — Hämine (Merunowicz u. Zaleski) 1058. — Wrkg. von Reduktionsmitteln auf Hämoglobinverbb. (Beintker) 1630. — Salze etc. der Hämatinsäuren; Kondensationsprodd. ihrer Ester (Küster) 1896. — Schneckenoxyhämatin (Déré) 1842. — Hämin (v. Siewert) 2179.

Verbb. unbekannter Konstitution.

Agaricinsäure (Thoms u. Vogelsang) 259. — Morindin (Oesterle u. Tisza) 370. — Burseracin (von Bolton) 1843. — Psyllasäure (Sundwik) 851. — Onocerin (v. Hemmelmayr) 1060. — Euphorbon (Emmerling) 2041.

III. Heterocyclische Verbindungen.

Furfurangruppe.

Reduktion v. Furfuran (Bourguignon) 1630.
Bromderivv. der Dimethyl- u. Trimethylfurandicarbonsäuren (Trephiljew) 46. 1548.

Thiophengruppe.

Thiophenderivv. (Thomas) 1784.
3-Oxy-(1)-thionaphthen (Kalle & Co.) 72*; (Badische) 1811*. — Thionaphthenderivv. (Kalle & Co.) 424*; (Bezdrik etc.) 1061. — 3-Oxy-1-thionaphthen (Kalle & Co.) 424*. — 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure (Kalle & Co.) 781*. 1436*.
Dibromthionaphthen (Capelle) 1279. — Einw. von S auf KW-stoffe (Capelle) 1279. — Nitrate von Dimethyl- u. Methyläthylthetinmenthylestern (Smiles) 1701.

Pyrrolgruppe.

Kondensation von Pyrrol mit Formaldehyd u. Methylenchlorid (Pictet u. Rilliet) 471.
Nitrosopyrrol (Morelli u. Marchetti) 1630.
Die am N heterocyclischer Verbb. hängende Aminogruppe (Bülow u. Klemann) 260. — Pyrrol- u. Piperazinderivv. aus den drei Nitroanilinen (Borsche u. Titsingh) 471.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

1,2-Cumaran (Helbig) 1701. — Cumaronglykol (Boes) 1185. — Cumarincarbonsäure (Haarmann & Reimer) 74*.
Eliminierung der Methoxylgruppe (v. Kostanecki u. Lampe) 1978. — Cumarangruppe (v. Kostanecki u. Lampe) 1979.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Glykokoll- u. Indolderivv. (Hinsberg) 2100.
Rkk. der Indole u. Pyrrole (Angeli u. Marchetti) 739.
Anthroxansäure (Kalle & Co.) 782*. 1436*. — Opt. Verhalten des Tryptophans (Fischer) 1702. — Synthet. Tryptophan u. Derivv. (Ellinger u. Flamand) 2180. — l-Tryptophan (Abderhalden u. Baumann) 2180.
Indoxyl etc. (Badische) 75*; (Lilienfeld) 76*. 1347*.
Küpenfarbstoffe (Ges. für chem. Ind.) 575*.
Isatin (Bauer) 1001*. — Einw. von Äthylamin auf Isatine (Haslinger) 1981.
Indigweißpräparate (Farbwerke) 183*. — Stereochemie von Indigo (Falk u. Nelson) 647. — Elektrolyt. Reduktion von Indigo (Chaumat) 740. — Verhalten von indigoiden Farbstoffen u. Indigo gegen Alkalien (Friedländer) 1785. — Indigweißalkali (Badische) 1862*.
Tri- u. Tetrabromderivv. des Indigos (Ges. f. chem. Ind. in Basel) 1014*. — Beständige Cl-Derivv. des Indigos (Ges. f. chem. Ind. in Basel) 1015*. — Halogenderivv. des β-Naphthindigos (Ges. f. chem. Ind. in Basel) 1015*. — Hexahalogenderivv. des Indigos (Ges. f. chem. Ind.) 1230*. — Tri- u. Tetrahalogenderivv. des Indigos (Ges. f. chem. Ind.) 1230*.
Thioindigorot (Rosenberg) 1652. 2214. — Farbstoffe der Thioindigorotreihe (Farbwerke) 2118*.
Indigoide Farbstoffe (Friedländer) 1462.

Carbazol.

Katalyt. Wrkg. feinverteilter Metalle auf N-haltige Verbb. (Padoa u. Chiaves) 648. 1786. — Carbazol (Schultz u. Hauenstein) 1898.
Tetra- u. Hexahydrocarbazolverbb., Carbazolsynthese (Borsche) 1548.

Azole.

Lactone der Pyrazolreihe (Wolff u. Schreiner) 1279.
Nitrosoverbb. der Pseudopyrine u. 2-Alkylanilopyrine (Michaelis u. Mielecke) 137. — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon (Farbwerke) 426*. — 3-Pyrazolone (Michaelis) 851. — 1,3-Di-

phenyl-5-pyrazolon u. seine 1-Nitroverb. (Michaelis u. Willert) 856. — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon (Scheitlin) 1001*. — Antipyrinphosphat u. -arseniat (Aubauy) 1702.
B. von Indazolkörpern aus o-methylierten Anilinbasen (Jacobson u. Huber) 1282.
Isoxazole (Schmidt u. Widmann) 1897.
Glyoxalone (Biltz) 372. — Diureine (Biltz) 373. — Aminooxyderivv. des Phenylnaphthimidazols (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 999*. — Einw. von substituierten Harnstoffen auf Benzil; 5,5-Diphenylhydantoine (Biltz) 2101.
Aufspaltung des Imidazolringes bei Amarin u. Anisin (Fischer u. Prause) 961.
N-Amidierte heterocyclische Verbb. (Franzen u. Scheuermann) 1897.
Derivv. von Phenylisoxazolon (Wahl u. Meyer) 1702.
Naphthylazoimide u. Nitroderivv. (Forster Fierz) 526.
Affinitätskonstanten u. Konstitution von Urazolen (Acree u. Shadinger) 962. — Rkk. von Alkylhaliden mit Urazolen (Acree u. Shadinger) 1464.
Glyoximperoxyde (Wieland u. Semper) 649.

Pyrone und Pyrane.

B. von 4-Pyronverbb. aus Acetylencarbonsäuren (Ruhemann) 1703. — Verbb. von Dimethylpyron mit Tribromessigsäure (Plotnikow) 2042. — Halogenderivv. von 3-Oxy-γ-pyron (Compagno) 1064.
Flavongruppe (Tambor) 1558. — Funktion des Doppelchromophors, CO · C : C (Zwayer u. v. Kostanecki) 1980. — Monooxy-α-naphthoflavanole (v. Kostanecki) 1552.
Einw. von Harnstoff etc. auf Xanthydrol (Fosse) 139. — Einw. von Benzoylchlorid auf Xanthen (Heller u. v. Kostanecki) 1983.

Pyridingruppe.

Vergleich von Säuren u. Pseudosäuren in Pyridinlsg. (Hantzsch u. Caldwell) 261. — Mischungen von Essigsäure u. Pyridin, Buttersäure u. Pyridin (Tsakalotos) 1385. — Viscosität von wss. Pyridinlsgg. (Dunstan u. Thole) 1786. — Katalyt. Wrkg. feinverteilter Metalle auf N-Verbb. (Padoa) 1786. — Mischungen von Pyridin u. W. (Hartley etc.) 1786. — Einw. schwefligsaurer Salze auf Pyridin u. Homologe (Bucherer u. Schenkel) 2177.
Kondensation von γ-Picolin mit o-Nitrobenzaldehyd (Löwenson) 262. — Absorptionsspektra von Collidin u. 9-Chlorcollidin (Purvis u. Foster) 858.
Aminoacetale u. Aminoaldehyde (Wohl) 875. — Tetrahydropyridinaldehyd-3 u. Piperidinaldehyd-3 (Wohl u. Losanitsch) 876.
N-Äthylnipecotinsäure u. ω-Aminopipecolin (Wohl u. Losanitsch) 882.
N-p-Oxybenzylpiperidin (Königs u. Bernhart) 1064. — Reduktion des Dinitrophenylpiperidins (Spiegel u. Kaufmann) 1899. — Einw. von Hydrazinhydrat auf Dinitrophenylpiperidin (Spiegel) 1555. — Gegenseitige Löslichkeit der Piperidine mit W. (Flaschner) 2042.
Racemische Cincholoiponsäure (Wohl u. Losanitsch) 878.

Chinolingruppe.

Opt. Aktivität cyclischer Ammoniumverbb. (Buckney u. Jones) 263. — β-Phenylierte Abkömmlinge des Chinolins (Hübner) 1065. — Bz-Chinolinmercaptane (Edinger) 1704. — Chinolylphenylketon (Remfry u. Decker) 1705.
Kondensation der Anthranilsäure mit Benzoylessigester (v. Niementowski) 1066.
Aktivierung einer cyclischen, asymmetr. Ammoniumbase (Wedekind) 46. — Stereoisomerie durch Kombination von asymmetr. N mit asymmetr. C (Wedekind) 1066. — Partielle Racemie (Ladenburg u. Herrmann) 1705.
Einw. von Oxalessigester auf Benzal-β-naphthylamin. Naphthochinolingruppe (Simon u. Mauguin) 1465.
Nichthydroxylierte Chinolinderivate der Anthrachinonreihe (Farbwerke) 76*.
Kondensation von Methylendichlorid und 1-substituiert. 2-Naphthylaminen (Senier u. Austin) 96. — Umwandl. von Acridon in Phenylacridinderivv. (Ullmann etc.) 263. — Tetra- u. Hexamethylacridine; Dimethylphenonaphthacridine; Dixylylmethylendiamine (Senier u. Compton) 884. — Katalyt. Wrkg. feinverteilter Metalle auf N-Verbb. (Padoa u. Fabris) 1786.

Alkaloide.

Eisendoppelsalze der Alkaloide (Scholtz) 1466. — Alkaloidchemie (Gößling) 1786.
Spartein (Moureu u. Valeur) 139. — Methylsparteine (Moureu u. Valeur) 264. 472. — Isospartein (Moureu u. Valeur) 651. 1068.
Tropin (Schmidt) 1467. — Atropin (Wolffenstein u. Mamlock) 1556. — Halogensubstituierte Tropeine (Wolffenstein u. Rolle) 1557.

Einw. des Grignardschen Reaktivs auf Cinchotoxin (Comanducci) 47. — Cinchonin (Rabe) 964. — Pseudomorphosen von organ. Persulfaten (Wolffenstein u. Wolff) 1284. — Saure Eigenschaften von Aminoketonen (Rabe u. Schneider) 1706. — Chininsalze mit Anhydromethylencitricodisalicylsäure (Santi) 1937. — Beziehung zwischen ungesättigtem Charakter u. opt. Aktivität. Alkaloidsalze korrespondierender gesättigter u. ungesättigter Säuren (Hilditch) 2043.
Bromalkylate von Morphin (Riedel) 499*. — Morphin u. Thebain (Bucherer) 886. — Chlorokodid (Knorr u. Hörlein) 886. — Beziehungen des Isokodeins zum Kodein (Knorr u. Hörlein) 887. — Phenolbetaine aus Papaverin (Decker u. Dunant) 1185. — Pseudoammoniumbasen (Gadamer) 1559. — Hydrolyse des α- u. β-Chlorokodids (Knorr u. Hörlein) 1707. — Hydrolyse des α-Chloromorphids (Oppé) 1708.
Arecaidin u. Arecolin (Wohl u. Johnson) 381; (Meyer) 652. — Cubebin (Mameli) 385. — Putrescin (Ackermann) 478. — Solanin aus Samen u. Blüten von Solanum tuberosum (Colombano) 478. 651. 858. — Alkaloide und Bitterstoffe der Columbowurzel (Feist) 527. — Cheirolin (Wagner) 652. — Krystallisiertes Hydroergotininsulfat (Kraft) 1187. — Ephedrin und Pseudoephedrin (Emde) 1284; (Schmidt) 1843. — Enzymat. Umwandlung von Adrenalin (Neuberg) 1467. — Färbung von Adrenalinlsgg. (Gunn u. Harrison) 2045.

Azine.

Einw. von Bromcyan auf Hydrazin (Pellizzari u. Repetto) 48. — Blaue Oxazinfarbstoffe (Kalle & Co.) 1508*.
Derivv. von S-Phenylphenazothionium (Smiles u. Hilditch) 1561.
Kondensationsprodd. der Gallocyanine mit Aminen (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 573*. — Pruneanilid (Grandmougin und Bodmer) 1285. — Leukoverb. aus Gallocyanin (Farbenfabriken) 1866*. — Leukoderivv. der Gallocyaninreihe (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 1958*. — Gallocyaninfarbstoff (Farbenfabriken) 573*. 2118*.
Thiazine (Gnehm) 529. — Derivv. des Tetraäthylthionins (Gnehm u. Schindler) 858. — Diphenylpyridazinderivv. (Paal u. Kühn) 265.
4-Methyluracil-5-essigsäure (Johnson und Heyl) 391. — 2,4,6-Trioxypyrimidin u. Alkylderivv. (Boehringer & Söhne) 1000*.
Pyrimidinsynthese (Baum) 1167. — Guanidinpikrolonate (Wheeler u. Jamieson) 1467.
Cytosin-5-carbonsäure (Wheeler u. Johns) 389. — Thymin-5-carbonsäure (Johnson u. Speh) 390.
Dinitro- und Diaminodiphenyl-α,γ-diacipiperazine (Deutsch) 48.
Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrazinreihe (Gabriel u. Sonn) 393. 740. — 2-Oxydihydro-, bezw. 1-Alkyl-2-ketodihydrochinoxaline (Lange) 1589*. — Dihydrooxychinoxalin u. Derivv. (Motylewski) 1631.
Oxydation der Naphthazine mit Chromsäure. Beziehung der Azine zu den Chinoxalinen (Fischer u. Schindler) 862. — α,β-Naphthazine (Fischer u. Straus) 863.
Einw. der Halogene auf aromat. Amine (Ostrogovich u. Silbermann) 266. — Indulinentstehung (Ostrogovich u. Silbermann) 266. — Symm. Phenylanilinophenosafranin (Barbier u. Sisley) 532. 1400. — Violette und blaue Wollfarbstoffe der Safraninreihe (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 574*. — Rosindone u. Isorosindone (Kehrmann u. Stern) 652. — Safranine (Barbier u. Sisley) 965. — Prasindone (Kehrmann u. Schwarzenbach) 1069.

Eiweißkörper.

Wärmetönung bei der fermentativen Spaltung der Eiweißkörper u. des Leims (Grafe) 49. — Hydrolyse des Glycinins aus der Sojabohne; des Globulins aus Kürbissamen (Osborne u. Clapp) 50. — Einfluß von Elektrolyten auf die Koagulation von Eiweißlsgg. (Ostwald) 89. — Verbb. der Protamine mit anderen Eiweißkörpern (Hunter) 140. — Polypeptidphosphorsäure des Caseins (Reh) 267. — Dissoziation von Lsgg. der neutralen Caseinate von Na und Ammonium (Robertson) 394. — Hydrolyse von Na-Salzen des Caseins (Van Slyke) 395. — Hydrolyse des Hordeins (Kleinschmitt) 473. — Wrkg. der salpetrigen S. auf Eiweißstoffe (Treves u. Salomone) 533. — Schwefelleim (Ssadikow) 579*. — Einw. von Thoriumnitrat und Uranylnitrat auf Albumine (Szilard) 608. — Plastein (Sawjalow) 654. — Trennung der Proteine (Haslam) 740. — Nomenklatur der Eiweißkörper (Halliburton u. Hopkins) 864. — Zersetzungsprod. von Gliadin (Osborne und Clapp) 865. —

Hydrolyse der Weizenproteine (Osborne u. Clapp) 965. — Fällung der Proteine des Pferdeserums (Mellanby u. Lewis) 965. — Hydrolyse von Phaseolin (Osborne und Clapp) 1187. — Hydrolyse von Amandin (Osborne u. Clapp) 1188; der Maisproteine (Osborne u. Clapp) 1188; des Roggengliadins (Osborne und Clapp) 1189. — Bindung von CO_2 durch amphotere Aminokörper (Siegfried u. Neumann) 1287; (Siegfried u. Liebermann) 1288. — Caseine (Tangl) 1288. — Zusammendrückbarkeit von Gelatinelsgg. u. Muskeln (Henderson und Brink) 1400. — Quellen von Fibrin (Fischer u. Moore) 1400. — Leucin aus Casein (Heckel) 1454. — Desamidoedestin (Traxl) 1468. — Leucinfraktion des Eiweißes (Ehrlich u. Wendel) 1633. — Eiweiß u. Chlorophyll (Wedekind) 1634. — Verh. von Globulin zu Alkalien (Morochowetz) 1709. — Spaltungen von Proteinen (Skraup) 1709. — Pyrimidinderivv. von Nucleinsäure (Osborne und Heyl) 1710. — Herkunft des Cytosins bei der Hydrolyse von Nucleinsäure (Levene u. Mandel) 1710. — Verb. von Serumproteinen mit Alkali (Henderson) 1710. — Adsorption von SS. durch Casein (Van Slyke) 1937. — Monoaminosäuren des Byssus von Pinna nobilis (Abderhalden) 2045. — Eiweißpeptone (Rogozinski) 2104. — Kohlehydratgruppe in der Nucleinsäure (Steudel) 2181.

Kolloide Oxyde als Gerbungsmittel (Lüppo-Cramer) 93. — Modifikationen der Gelatine in Ggw. von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten (Larguier des Bancels) 1289.

Guanylsäure (Bang) 267. — Tierische Nucleinsäure (Schmiedeberg) 396. — Neurokeratin (Argiris) 478. — Harnsäureverb. der Nucleinsäure (Seo) 533. — Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure) (v. Fürth u. Jerusalem) 740. — Eisenreiches Nuclein aus Hefe (Ascoli) 1347*.

V. Physiologische Chemie.

Synthet. Chemie und Biologie (Fischer) 1189.

Alkohol. Gärung in Pflanzen- u. Tierzellen (Stoklasa) 267. — Zelle; chem.-biolog. Beziehungen in fl. Kulturmedien (Peters) 1190. — Neutralität von Protoplasma (Henderson u. Black) 1190. — Wrkg. anorganischer Salze auf Protozoenzellen (Peters) 1469. — Osmot. Eigenschaften und Turgordruck der Blattgelenkzellen der Leguminosen (Lepeschkin) 2105. — Tugordruck der vakuolisierten Zellen (Lepeschkin) 2105.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Zus. pflanzlicher Säfte (André) 741.

Phosphorsäure in der Gerste (Windisch) 865.

Inosite der Mistel (Tanret) 534. — Gehalt vegetabilischer Stoffe an N, P u. S in organ. Bindung (Stutzer) 1190. — V. v. Aucubin in der Gattung Plantago (Bourdier) 1563. — Glykogen der Ascomyceten in seiner Beziehung zur Trehalose (Tichomirow) 2045.

Quercit (Müller) 267. — Cocosit (Müller) 267. — Vork. der Raffinose in Taxus baccata (Hérissey und Lefebvre) 396. — Vork. von Quercit (von Lippmann) 474. — Aufspeicherung u. Wanderung des Rohrzuckers der Zuckerrübe (Strohmer) 1469. — Ggw. von Stärke in reinem Senf (Grélot) 2045.

Chemische Monographie der Cladoniaceen (Zopf) 2181. — Pflanzliche Phosphatide (Winterstein und Hiestand) 866.

Niamfett (Lewkowitsch) 741. — Lorbeerfett (Matthes u. Sander) 1843. — Verb. aus Weizenöl (Gortner) 1899. — Fett der Mimusops Djave (Freundlich) 1900. — Japan. Pflanzenöle (Tsujimoto) 1937.

Alkohole und Harzsäuren im Blattfirnis von Alnus glutinosa (Euler) 474. — Lecithine (de Graaff) 1711. — Darst. von Lecithin etc. aus Pflanzensamen (Schulze) 1984. — Aroma von schwarzem Tee (Katayama) 867.

Murac (Bing u. Alexander) 141. — Kautschuk (Eduardoff) 741. — Latex von Funtumia elastica (Spence) 742. — Grindelia (Power und Tutin) 1401. — Castilloa- und Ficuskautschuk (Schellmann) 1585. — Latex v. Ficus Vogelii; Kautschuk (Spence) 1635. — Karite-Gutta (Spence) 1636. — Japanlack (Miyama) 1938.

Aleuronkorn der Gramineen (Guilliermond) 50. — Pektine aus Lonicera Xylosteum

etc. (Bridel) 475. — Proteinkörper des Weizenkornes (Osborne u. Harris) 534.
Verschiebung der Absorptionsbänder im Blatt (Iwanowski) 269. — Anthocyane (Tobler) 534. — Blut der Pflanzen. Atmungspigmente der Pflanzen (Palladin) 1711. 1900. — Farbhols Doss (Itō) 1900.
Giftiger Sternanis (Hartwich) 534. — Pfeilgift Curare (Ohm) 1072.
Zus. der Kolanuß (Goris) 535.
Mikrochem. Nachw. v. Verteilung der Saponine in den Pflanzen (Combes) 745. — V. von Amydonitrilglucosid in Cerasus Padus (Hérissey) 1191.
Atmungsenzyme im Pflanzenorganismus (Stoklasa etc.) 270. — Enzymat. Eiweißzers. in erfrorenen Pflanzen (Kovchoff) 270. — Peroxydasen aus der Zuckerrübe (Ernest u. Berger) 475. — Verbreitung der Diastase in den stärkemehlhaltigen Rohstoffen d. Branntweinbrennerei (Windisch u. Jetter) 535. — Paralysierender Einfluß von SS. auf die Laccase (Bertrand) 535. — Peroxydiastase in Samen (Brocq-Rousseu) 654. 1564. — Zus. des W. und die Diastase der Früchte von Cocos mucifera (de Kruyff) 746. — Vork. der Amylase (Chrzaszcz) 866. — Antiamylaseserum (Gessard u. Wolff) 1289. — Biochemie der Gerste (Ford u. Guthrie) 1470. — Hydrolysierende u. katalysierende Fermente beim Reifen (Tallarico) 1563. — Proteolyt. Fermente in pflanzl. Nahrungsmitteln (Aron und Klempin) 1712. — Einw. von Wechselströmen auf die hydrolysierende Eigenschaft der Diastase und Mineralsäuren (Lebedew) 1712. — Amylase u. Maltase (Philoche) 2050 — Physiol. Bedeutung der Katalase (Loew) 2105. — Oxydasen (Dony) 2184. — Hydrolyt. Enzym in den ruhenden Samen einiger Gramineen (Tanaka) 2185. — siehe auch: Katalyse S. VII, sowie tierische Enzyme S. XXXV.
Pflanzenalkaloide (Pictet und Court) 1191. — Alkaloide der Nigellaarten (Keller) 1289.
Marrubiin (Gordin) 1401. — Farbenrk. bei den Lactarien u. Russuleen (Arnould u. Goris) 535.
Mistel (Leprince) 270. — Giftsumach (Stevens u. Warren) 270. — Morinda longiflora (Barrowcliff u. Tutin) 397. — Rhizom von Panax repens (Rosenthaler u. Stadler) 746. — Zus. von Teeblättern (Sawamura) 866. — Kaffee (Gorter) 867. 1470. — Bestandteile von Combretum Sundaicum (Harrison) 1072. — Homoeriodictyol (Power u. Tutin) 1291. — Chem. Prüfung von Micromeria Chamissonis (Power u. Salway) 1292. — Aktives Prinzip der Früchte v. Strychnos africana (Hébert) 1402. — Chemie der höheren Pilze (Zellner) 1471. — Rhapontikwurzel; österr. Rhabarber (Hesse) 1713. — Bestandteile der Wurzelrinde von Morinda citrifolia (Oesterle u. Tisza) 1844. — Rhabarberstoffe u. damit verwandte Körper (Hesse) 2046. — Simarubarinde (Gilling) 2046.

Pflanzenphysiologie.

Latentes Leben der Samen (Becquerel) 272. — Einfluß des Feuchtigkeitsgrades der Luft auf die Konservierung der Samen (Demoussy) 535. — Einfluß des Lichtes auf die Keimung der Samen von Gesneriaceen (Figdor) 869. — Fermente u. Keimkraft der Samen (Albo) 869. — Aufhebung der Keimfähigkeit v. Getreide oder anderen Samenkörnern (Siemens & Halske) 1235*. — Wrkg. des Lichtes auf die Keimung (Kinzel) 1714. — Keimung von Samen (Scurti u. Parrozzani) 1989. — Wrkg. von Wechselströmen hoher Frequenz auf die Keimung (Micheels u. De Heen) 2046.
Kohlehydratstoffwechsel von Beta vulgaris (Strakosch) 398. — Werdegang des Rohrzuckers in der Zuckerrübe (Strakosch) 1471.
Pfropfen der HCN liefernden Pflanzen (Guignard) 746. — Reizerscheinungen der Pflanzen (Polowzow) 1294. — Reizwrkg. kolloidaler Lösungsgemische auf die Keimungen (Micheels u. De Heen) 1636.
Intramolekulare Atmung von Pflanzenorganen mit lufthalt. Gefäßen (Nicolas) 1294. — Anaerobe Atmung ohne Alkoholbildung (Kostytschew) 1714. — Aerobe u. anaerobe Atmung erfrorener Zuckerrübenpflanzen (Stoklasa etc.) 1072.
Festigungselemente in Wurzeln (Wildt) 476. — Vegetation der Riechstoffe produzierenden Pflanzen. Die aufeinanderfolgenden Zustände der Pflanzenstoffe während der normalen Entw. einer perennierenden Pflanze (Roure-Bertrand Fils) 476. — Verbrauch von Reservekohlehydraten u. Blühen von Ranunculus velutinus (Ferrari) 2185.
Blausäure u. die Assimilation des N in grünen Pflanzen (Ravenna u. Peli) 654. — Photosynthese v. CO_2 durch Chlorophyll (Ewart) 869. — C-Assimilation in nicht grünen Pflanzenteilen (Mayer) 1402.
Wintergrüne Flora (Lidforss) 140. — Ver-

gilben des Laubes (Stahl) 586. — Ursprung von Anthocyan (Mirande) 655. — B. des Chlorophylls in höh. Pflanzen (Lubimenko) 655. — B. von Aleuronkörnern während der Samenreife (Beauverie) 655. — Ursprung u. B. von Cholesterin (Lifschütz) 1715. — Gummibildung bei den Moringas (Jadin u. Boucher) 1715.
Physiolog. Funktion des Kalis im Pflanzenorganismus (Stoklasa) 746.
Lösungstension u. Toxität bei Lipolyse (Pond) 50. — Einfluß der Konzentration von Zuckerlsgg. auf die Entw. der Stacheln bei Ulex europaeus (Molliard) 141. — Kulturwert der Samen von verschied. Größe (Stigell) 272. — Einfluß der Verhältnisse zwischen Ca u. Mg auf die Entw. der Pflanzen (Bernardini u. Corso) 2185.
Einw. von X-Strahlen u. Radiumstrahlen auf die Pflanzenzelle (Guilleminot) 50. — Trockengewicht von höh. Pflanzen bei verschied. Lichtstärken (Lubimenko) 536. — Einfluß des Lichtes u. der Feuchtigkeit auf die Zus. der Pflanzen (Murinow) 536. — Einfluß des Sonnenlichtes auf gasförmige, in Meerwasser gel. Moleküle (Dubois) 1294.

Bestandteile des Tierkörpers.

Gefrierpunktserniedrigung von physiolog. Fll. (Tesner) 656.
Eisengehalt der Fette, Lipoide u. Wachsarten (Glikin) 1564.
Melanine (Ishizaka) 1402. — Organ. Gerüstsubst. des Anthozoenskeletts (Mörner) 1711. 1984. — Lipoide (Fränkel) 1715. — Isolierung der Carnaubasäure aus Ochsennieren (Dunham) 2106.
Guanylsäure aus der Pankreasdrüse (Steudel) 142. — Guanylsäure der Milz (Jones u. Rowntree) 2106. — Gerüstsubstanz von Velella spirans (Henze) 2187.
Hypothermolysin (Olivi) 141. — Lackfarbe in Blutkörperchensuspensionen (Gros) 399. — Opsonintheorie u. Bakterienlymphen (Hitchens) 477. — Blutplättchenzerfall, Blutgerinnung u. Muskelgerinnung (Bürker) 537. — Heterolyt. Wrkg. weißer Blutkörperchen (Mosse) 656. — Einfluß des Darmextraktes auf die Blutgerinnbarkeit (Czubalski) 1294. — Albumosengehalt des Blutes (Freund) 1295. 2186. — Blutzucker (Rona u. Michaelis) 1295. — Albumosengehalt des Blutes u. des Plasmas (Abderhalden) 1296. — Proteinsäuren im Blute (Browinski) 1403. 1686. — Einfluß von Alkalien auf die Alkalescenz des norm. Blutes etc. (Landau) 1471. — Komplementbindung u. Ablenkung bei 0 u. 37° (Neufeld u. Händel) 1472. — Bindung der Gase im Blut etc. (Ostwald) 1716. 2186. — Koagulation des Blutes in Capillarröhren (Bouchard) 1845. — Giftsubstanzen des artfremden Blutes (Lefmann) 2047.
Ausflockung von Anilinfarben (Teague u. Buxton) 51. — Vorzonenphänomen (Teague u. Buxton) 51. — Bakterienagglutination durch norm. Sera (Bürgi) 52. — Hämagglutination u. Hämatolyse (v. Liebermann) 52. — Zucker des Blutplasmas (Lépine u. Boulud) 53. — Immunitätslehre; Opsonine (Strubell) 273. — Phagocytose (Hamburger u. Hekma) 537. 1939. 2186. — Antikörper gegen Staphylolysin im menschl. Blutserum etc. (v. Wunschheim) 656. — Löslichkeitsveränderungen bei Milch- u. Serumproteiden (Vandevelde) 748. — Hämolyt. Wrkg. v. Rinderserum bei vermindertem Salzgehalt (Tsuda) 1403. — Hämolyse bei Kaltblütern (Friedberger u. Seelig) 1565. — Verh. der resorbierten Salicylsäure im Blutserum (Jacoby) 2186. — Einfluß resorbierter Salicylsäure auf die opsonischen Serumfunktionen (Jacoby u. Schütze) 2186.
Eiweißpräzipitine (Michaelis) 537.
Hämagglutination (Hirschfeld) 537.
Phagocytose u. Komplement (Neufeld) 1472. — Komplemente in hypertonischen Salzlsgg. (Friedberger) 1565. — Antigen u. die amboceptorfixierende Substanz der Blutkörperchen (Forssmann) 1940.
Hämolyt. Wrkgg. des Fibrins (Bergel) 1404. — Lecithin u. Serumkomplement bei Hämolyse durch Cobragift (Bezzola) 1566. — Lysinogen der Blutscheiben (Takaki) 2048. — Hämolyse durch Schlangengift (v. Dungern u. Coca) 273. — Hämolyse durch Kombinationen von ölsaurem Na, Ölsäure, Kieselsäure u. Serum (v. Dungern u. Coca) 966. — Hämolyse u. Hämagglutination (Landsteiner u. Raubitschek) 1191. — Hämolyse (Arrhenius) 1716. — Gallenhämolyse (Bayer) 1717. — Chem. Hämolysine (Vandevelde) 2047.
Fette u. Glykogen in der Leber der Selachoiden (Bottazzi) 274. — Verteilung des Fe in der Leber (Scaffidi) 1296. — Tyrosinablagerungen in konservierten Lebern (Behre) 2187.
Spektroskop. Unters. von Galle (Auché) 1404. — Galle u. Gallenfarbstoffe (Piettre) 1845.
Maximale Gewebsatmung (Vernon) 538.
Paranucleoprotagon (Steel u. Gies) 1404.

— Gehalt an N, C u. H im menschl. Gehirn (Gardner) 1900. — Tetanusgift bindende Bestandteile des Gehirns (Takaki) 2048.
Bezieh. der Aktivität des ausgeschnittenen Säugetierherzens zu dem Druck in den Randgefäßen u. zu seiner Ernährung (Guthrie u. Pike) 538.
Paraffinkohlenwasserstoffe im Unverseifbaren des Fettes der Seidenspinnerpuppen (Menozzi u. Moreschi) 1878.
Oxydation von Zuckern u. oxydierende Kraft von Geweben (Mc Guigan) 53. — Chem. Unterss. an Octopoden (Henze) 2187. — Lecithin (Glikin) 657. — Glykogengehalt der Frösche (Mangold) 1191.
Nucleoproteid der Placenta (Savaré) 274. — Bence-Jones-Albumin (Grimbert) 1073. — Wärmelösl. Albumin (Gascard u. Devalmont) 2187.
Carnitin (Krimberg) 141. — Kreatininfrage (Weber) 657. — Erregbare Substanzen der Amphibienmuskel (Lucas) 747. — Strychnin u. Reflexverhinderung der Skelettmuskeln (Sherrington) 870.
Anaerobe Mikroben in norm. Körpergeweben (Saski) 1073. — Oberflächenschichten in Zellen; deren Beziehung zur Permeabilität u. zur Färbung der Gewebe durch Farbstoffe (Robertson) 1192. — Best. von Arginin etc. in hydrolyt. Spaltungsprodd. von tierischen Geweben (Wakeman) 1296.
Spektroskop. u. chem. Verh. des Pigmentsekretes von Aplysia punctata (Paladino) 274. — Genuiner Blutfarbstoff normaler u. mit chlorsauren Salzen vergifteter Katzen (Bornstein u. Müller) 747.
Rk. der Niere auf Blutverdünnung (Frey) 274. — Harnvermehrung durch Nervendurchtrennung (Frey) 275. — Urochrom (Bocchi) 275. — Gefäßverengernde Wrkg. des W. auf die Niere (Frey) 275. — Gemischter Stein aus Calciumoxalat u. -phosphat (Goris u. Mascré) 539. — Farbstoff des Harns (Dombrowski) 657. 1407. — Nachweis der Glyoxylsäure u. ihr Vork. im Menschenharn (Granström) 747. — Blut u. die roten Harne (Florence) 1073. — Lsg. u. Fällung der Harnsäure im Harn (Determeyer u. Wagner) 1192. — Nitrifizierende Bakterien u. die Urorosein-Rk. (Herter) 1297. — Arsenik im Harn (Wefers-Bettink) 1718. — Indolessigsäure, das Chromogen des Uroroseins im Harn (Herter) 1985. — Glykokoll des normalen Harns (Embden u. Marx) 2048. — Urocarmin (Maillard) 2188.
Schwefelverbb. des Nervensystems (Koch) 142. — Eigenschaften der Nerven (Alcock u. Lynch) 539.
Wrkg. der Alkalien auf das Eiweißferment des Magensafts (Tichomirow) 1718. — Zus. des Magensaftes (Sommerfeld) 1940. — Fl. aus einer Pankreascyste (Huerre) 1566.
Alkalisch reag. Stoffe des Darmsaftes (Pollacci) 54. — Hämolyt. Lipoidsubstanzen d. menschl. Darminhaltes (Bloch) 2188.
Verhalten der Frauenmilch zu Lab u. Säure (Bienenfeld) 658; (Fuld u. Wohlgemut) 1472. — Beeinflussung der präcipitogenen Eigenschaften der Milch durch Autolyse (de Waele) 748.
Feste Bestandteile des Bauchspeichels; Sekretionstätigkeit des Pankreas (Mazurkiewicz) 539. — Nitrite des Speichels (Ville u. Mestrezat) 1472. — Glucose im Speichel (Carlson u. Ryan) 1846.
Katalase u. Peroxydase (Herlitzka) 142. — Philothion (de Rey-Pailhade) 143. — Pepsin u. Chymosin (Gewin) 477; (Bang) 870. — Erepsin (Raubitschek) 870. — Erhöhte elektr. Leitfähigkeit unter der Einw. von Trypsin (Bayliss) 966. — Fermentative Veränderung der Glyoxylsäure durch Organbrei (Granström) 967. — Peroxydase in Tyrosinase (Bach) 1074. — Wrkg. der Tyrosinase (Bach) 1074. — Verhalten der Peroxydase gegen Licht (Bach) 1075. — N-Gehalt der Oxydationsfermente (Bach) 1075. — Adsorptionsaffinitäten des Hefeinvertins (Michaelis) 1192. — Fermente u. Antifermente (Jacoby) 1297. — Hemmende Wrkg. von Fluoriden auf die Wrkg. von Lipase (Amberg u. Loevenhart) 1298. — Wrkg. der Amylase des Pankreassaftes u. seine Aktivierung durch Magensaft (Bierry) 1298; (Schapiro) 1988. — Bakterizide Eigenschaft der Pyocyanase (Raubitschek u. Russ) 1298. — Inaktivierung von Lipoiden in eiweißhaltigen Lsgg. (Sachs) 1299. — Wrkg. des Lichts auf Peroxydase u. ihre Sensibilisierung durch fluorescierende Stoffe (Jamada u. Jodlbauer) 1299. — Sensibilisierung der Katalase (Zeller u. Jodlbauer) 1300. — Fermente des Regenwurms (Lesser u. Taschenberg) 1306. — Beeinflussung von Fermenten durch Kolloide (Pincussohn) 1473. — Endolysine (Petterson) 1566. — Einw. der Röntgenstrahlen auf Fermente (Richter u. Gerhartz) 1566. — Identität der milchkoagulierenden u. proteolyt. Fermente (Sawitsch) 1718. — Diastasen (Wohlgemuth) 1719. — Antikatalase (de Waele u. Vandevelde) 1940. — Fermentverteilung u. -verlust (Fuld u. Pincussohn) 1940. — Adsorption von Tryptase durch feste Körper (Buchner u. Klatte) 1943.

— Wirksamkeit des Trypsins (Fuld) 2193. — siehe auch: Katalyse S. VII, sowie: pflanzliche Fermente S. XXXIII.
Pfeilgift (Heubner) 399. — Lecithidbildung (Kyes) 1300. — Cobragift u. sein Antitoxin (Calmette u. Massol) 1300. — Toxin- u. Antitoxinrkk. (Biltz) 1405. — Komplementzerstörende Wrkg. des Cobragiftes (Morgenroth u. Kaya) 1473. — Toxolecithide (Minz) 1940.
Skatol in menschl. Eingeweiden (Herter) 1193.
Haar verschiedener Rassen (Rutherford u. Hawk) 967.
Hydrolyse der Protoplasmidien (Étard u. Vila) 540. — Zus. des Fischkörpers (Reuss) 1193.

Tierphysiologie.

Respirationsvers. (Krogh) 540. — Wrkg. der Tyrosinase aus Russula delica auf Tyrosin etc. (Abderhalden u. Guggenheim) 870.
Lipolyse (Mansfeld) 540. — Umbildung von Glykogen durch die Fermente der embryonalen Fll. (Mendel u. Saiki) 1473. — Autolyse der embryonalen Fl. (Mendel u. Leavenworth) 1473. — Katalase der tierischen Embryonalgewebe (Mendel u. Leavenworth) 1474. — Autolyse der Mitosen (Oes) 2188.
Invertierende Fermente des Ernährungsvorganges beim Embryo (Mendel u. Mitchell) 1193. — Beteiligung der Eischale am Stoffwechsel des Einhaltes während der Bebrütung (Tangl) 1301. — Entwicklungsarbeit u. Stoffumsatz im bebrüteten Hühnerei (Tangl u. v. Mituch) 1301. — Beim Purinstoffwechsel des Embryo beteiligte Fermente (Mendel u. Mitchell) 1194. — V. von Glykogen im Schweineembryo (Mendel u. Leavenworth) 1194. — Veränderung im Purin-, Pentose- u. Cholesterolgehalt von Eiern (Mendel u. Leavenworth) 1474. — Zus. des embryonalen Muskel- u. Nervengewebes (Mendel u. Leavenworth) 1474. — V. von Lipase im tierischen Embryonalgewebe (Mendel u. Leavenworth) 1474.
Phenole als Förderer der Parthenogenese (Delage u. de Beauchamp) 54. — Oxydative Fermente in den reifen Geschlechtszellen von Amphibien (Ostwald) 275. — Künstl. Parthenogenese (Loeb) 275. — Zellteilung, Reife u. Fruchtbarkeit (Mathews) 540. — Parthenogenese (Delage) 541. 1301. — Zus. der Eier des Seeigels, der Seespinne etc. (Wetzel) 748. — Wrkg. der Kohlehydrate auf die Resistenz gegen Sauerstoffmangel (Packard) 871. — Wann ist eine Zuckerlsg. für die Eier von Strongylocentrotus isotonisch? (Loeb) 1075. — Isotonische u. isosmot. Lsgg. (Delage) 1301. — Chem. Charakter des Befruchtungsvorganges u. seine Bedeutung für die Theorie der Lebenserscheinungen (Loeb) 1719. — Membranbildung u. Entw. beim Seeigelei durch Blutserum von Kaninchen u. cytolyt. Stoffe (Loeb) 1719. — Entwicklungserregung unbefruchteter Annelideneier mittels Saponin u. Solanin (Loeb) 2189.
Kleinster Eiweißbedarf (Forster) 399. — Bedeutung der Pflanzenamide für den N-Umsatz im tierischen Organismus (Henriques u. Hansen) 658. — Dysoxydabler C u. N bei verschiedener Ernährung (Spiro) 749. — Verwertung von Amidsubstanzen durch Carnivoren (Völtz u. Yakuwa) 871. — Einfluß des Tränkens u. Salzens des Futters auf das Körpergewicht u. den Wassergehalt der Organe (Farkas) 872. — Bedeutung der Kalksalze für den wachsenden Organismus (Aron u. Sebauer) 1302. — Verwertbarkeit von Nahrungskalk (Aron u. Frese) 1720. — Glutamin- u. Asparaginsäure als Nährstoffe (Andrlík u. Velich) 1720. — Ersatz von Vollmilch durch Magermilch mit u. ohne Surrogate bei Saugkälbern (Fingerling) 2189. — Eiweißersatz durch Amide (Friedlaender) 2189. — Einfluß von Genußmitteln auf die Wirksamkeit der Verdauungsfermente (Togami) 2189.
Einfluß von KCN auf die Atmung von Aspergillus niger (Schroeder) 276. — Darmatmung von Cobitis fossilis (Calugareanu) 276.
Änderungen des Blutes durch Injektion von Atropin oder Pepton durch den Gallengang (Doyon u. Gautier) 1075. — Antifermentwrkg. des Blutes (Marcus) 1636. — Antifermente im Blutserum (Jochmann u. Kantorowicz) 1637. — Blutbildung in Milz u. Leber bei experimentellen Anämien (v. Domarus) 2189. — Einfluß des Lichtes auf die B. von Kohlenoxydmethämoglobin (Gröber) 2190.
Enzymat. Wrkg. des nicht mehr in den Darm sezernierenden Pankreas (Lombroso) 749.
Ausscheidung von Harnsäure u. Größe der Wärmeproduktion im Organismus (Cathcart u. Leathes) 541. — Ausscheidung von Alanin durch den Harn (Brugsch u. Hirsch) 874. — Ausscheidung von Kreatinin u. Kreatin (Benedict u. Myers) 1302. — Analyse des Harns einer hungernden Frau (Bene-

diet u. Diefendorf) 1302. — Energiegehalt im Harn (Zaitschek) 1304. — Kreatin u. Kreatinin (Mellanby) 1405. — Ausscheidung von Zucker im Harn (Schöndorff) 1475. — Durchtritt von Bakterien aus dem Blut in den Harn (Klecki u. Wrzosek) 1845. — Einfluß von Fleisch auf die Dimethylaminobenzaldehydrk. des Harns (Herter) 1985.

Perfusionsverss. an ausgeschnittenen Nieren (Sollmann) 54; (Sollmann u. Hatcher) 1475. — Nierenfunktion. Ausscheidung der Phosphate bei gesteigerter Harnflut (Bock) 1567. — Partielle Konzentration bei des osmot. Arbeit der Niere (v. Rhorer) 1720. 1845.

Übertritt des natürlichen Gemisches von Pankreassaft, Darmsaft u. Galle in den Magen (Boldyrew) 541. — Wasserresorption durch das Magen-Darmrohr (D'Errico) 1194. — Regulierung des Pylorus durch S. (Cannon) 1406. — Einfluß von Arzneimitteln auf die Magensaftsekretion (Feigl) 1476.

Stickstoffhaltige Bestandteile der Leber bei ausgeschalteter Nierenfunktion (Olivi) 55. — Umwandlung von Glykogen in Glucose durch Muskeln etc. (Maignon) 55. — Wrkg. der Vagushemmung auf die Ausscheidung von K durch das Herz (Howell u. Duke) 1476. — Leistung verlagerter Pankreasstücke für die Ausnutzung der Nahrung im Darme (Burkhardt) 1567. — Acetessigsäurebildung in der Leber des diabetischen Hundes (Embden u. Lattes) 2049. — Acetonbildung in der Leber (Embden u. Marx) 2049.

Totenstarre des Muskels (Winterstein) 276. — Sekretionstätigkeit der Bauchspeicheldrüse unter dem Einfluß von HCl und Darmextrakt (Popielski) 539. — Verbrauch von Glucose beim Säugetierherzmuskel (Locke u. Rosenheim) 871. — Elektrolyt. Rolle der Milz bei den Fischen (Blumenthal) 1075. — Abscheidung gebundener Glucuronsäure in die Galle (Bial) 1076. — Sekretionstätigkeit des Pankreas unter dem Einfluß von HCl u. Darmextrakt (Popielski) 1195. — Synthese des Glykogens durch die Leber (Grube) 1476. — Umkehrung der Zirkularpolarisationsrichtung zugeführter Zuckerstoffe durch die Leber (Pflüger) 1476. — Zuckerverbrauch bei Muskelarbeit (Müller) 1567. — Pankreasfunktion (Schlecht) 1637. — Beeinflussung des Herzflimmerns durch Gifte (Winterberg) 1940. — Acetessigsäurebildung in der Leber (Embden u. Engel) 2049. — Verhalten der opt.-isomeren Leucine in der Leber (Embden) 2049.

Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes (Hári) 1303. — Arbeit der Darmmuskeln (Cohnheim) 1303. — Wrkg. des Trypsins auf das lebende Pankreas (Pólya) 1303. — Fettspaltung durch Lungengewebe (Sieber) 1721.

Wrkg. der Fischtoxine auf das Nervensystem gegen sie immunisierter Tiere (Gley) 541.

Ausnutzung einfacher Zucker durch die Gewebe (Mc Guigan) 1846.

Chemie der Fäulnis (Ackermann) 477. — Fäulnis (Rettger) 1195.

Verdauungs- u. Resorptionsverss. (London u. Polowzowa) 144. — Wrkg. der Enzyme der Magenschleimhaut etc. auf vegetabilische Eiweißstoffe (Stutzer u. Merres) 194. 1722. — Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus (Abderhalden u. London) 478. — Verdauung von Cricetus frumentarius (Scheunert) 872. — Endogene Harnsäure (Brugsch u. Schittenhelm) 873. — Im Verdauungskanal von Ziegen erzeugte Menge von Sumpfgas, H u. CO_2 (Boycott u. Damant) 967. — Duodenaldiabetes (Rosenberg) 1195. — Verdauung verschieden großer Futtermengen durch Schweine (Katayama) 1406. — Einfluß von SO_2 u. Sulfiten auf Verdauung etc. (Wiley) 1476. — Einfluß des Sennainfuses auf die Verdauungsbewegungen (Magnus) 1721. — Stopfende Wrkg. des Morphins (Magnus) 1721. — Einfluß des Ricinusöles auf die Verdauungsbewegungen (Magnus) 1722. — Abbau von Polypeptiden durch die Preßsäfte von Zellen u. Organen (Abderhalden u. Lussana) 2190. — Spaltung von Polypeptiden durch den Preßsaft von Psalliota campestris (Abderhalden u. Rilliet) 2190. — Verhalten von Polypeptiden gegen das Plasma des Rinderblutes (Abderhalden u. Mc Lester) 2190. — Abbau von Polypeptiden durch die roten Blutkörperchen u. die Blutplättchen des Rinderblutes (Abderhalden u. Manwaring) 2190. — Fermentative Polypeptidspaltung (Abderhalden u. Koelker) 1297. 2191. — Normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes (Abderhalden etc) 2191.

Fermentstudien (Sörensen) 143. — Eiweißstoffwechsel (Abderhalden u. Bloch) 145. — Veränderungen im Stoffwechsel durch Einw. von Sr (Burgassi) 145. — Exstirpation des Duodenums (Lauwens) 542. — Eiweißabbau bei parenteraler Ei-

weißzufuhr (Lommel) 658. — Allantoin im Harnsäurestoffwechsel (Wiechowski) 749. — Ausscheidung von Phosphorsäure bei Kaninchen während experiment. Acidose (Fitz etc.) 878. — Parenteraler Eiweißstoffwechsel (Michaelis u. Rona) 878. — Einfluß der Geschlechtsfunktionen auf den Stoffwechsel (Tangl) 878. — Abscheidung von J bei Verabreichung von KJ u. Sajodin (Abderhalden u. Kautzsch) 874. — Parenteraler Eiweißstoffwechsel (Friedemann u. Isaac) 967. — Eiweiß- u. Mineralstoffwechsel pankreasdiabetischer Hunde (Falta u. Whitney) 968. — Stoffwechsel fettsüchtiger Menschen (von Willebrand) 1076. — Einfluß der Außentemperatur auf die Abgabe von CO_2 beim Menschen (Ignatius etc.) 1076. — N-Stoffwechsel nach Entfernung der Milz (Mendel und Gibson) 1195. — Gesamtstoffwechsel (Jolles) 1195. — Wrkg. der Viscositätsänderungen des Blutes auf die Harnabsonderung (Bottazzi etc.) 1196. — Nährwert von Gelatine (Murlin) 1196. — Einfluß von Hydrazin auf den intermediären Stoffwechsel beim Hunde (Underhill u. Kleiner) 1804. — Einfluß von KCN auf den Eiweißstoffwechsel (Richards u. Wallace) 1804. — Umsatz von Ca, Mg u. P bei hungernden Tieren (Wellmann) 1805. — Chem. Prozesse bei Regenwürmern (Lesser) 1805. — Einfluß der Toxine auf den Eiweißabbau der Zelle (Hess u. Saxl) 1805. — Verwendung von Knochenasche bei Stoffwechselversa. an Hunden (Steel u. Gies) 1406. — Abscheidung von Ra aus Tieren (Salant u. Meyer) 1406. — Ausscheid. von SO_3 etc. (Franz u. Sonntag) 1477. — Gaswechsel bei urām. Hunden (La Franca) 1477. — Stoffwechsel bei gesunden u. rachitischen Kindern (Cronheim u. Müller) 1722. — Totalexstirpation des Duodenums (Minkowski) 1722. — Duodenaldiabetes der Warmblüter (Pflüger) 1723. — Resistenz gegen Sauerstoffmangel (Packard) 1845. — Einfluß der Ä.-Anästhesie auf die N-Ausscheidung (Hawk) 1985. — Abbau der Acetessigsäure im Tierkörper (Embden u. Michaud) 2049.

Neubildung von Glykokoll (Magnus-Levy) 277. — Zunahme des Glykogengehaltes im Tierkörper (Pflüger) 278. — Fibrinogen (Morawitz u. Rehn) 659. — Leberglykogen des Frosches (Ehrlich) 874. — Synthese der Acetessigsäure bei der Leberdurchblutung (Friedmann) 971. — Fettproduktion aus Eiweiß (Bogdanow) 1306. — Eiweißsynthese im tier. Organismus (Henriques) 1806. — B. der Milchsäure bei der Autolyse des Muskels (Inouye u. Kondo) 1307. — Ausscheidung von Urochrom im Harn (Dombrowski) 1407. — B. und Zers. des Kreatins bei der Durchblutung überlebender Organe (Gottlieb u. Stangassinger) 1986. — B. von Glykogen durch die Leber aus aktiven Aminosäuren (Grube) 2192. — Grenzen der Hippursäurebildung beim Menschen (Lewinski) 2192. — Hippursäurespaltung durch Bakterien (Seo) 2192.

Einw. von Cyaniden auf das Herz (Carlson) 55. — Wrkg. von Chininsulfat auf Blut (Wilson) 55. — Giftigkeit der Silbersalze für Fische (Pigorini) 56. — Physiol. Wrkg. der Mistel (Gaultier und Chevalier) 270. — Benzoesäure-Glucuronsäureverb. im Hammelharn nach Benzoesäurefütterung (Magnus-Levy) 276. — Wrkg. des Cholesterins auf das Froschherz (Danilewsky) 279. — Hormonen in tier. Extrakten (Schäfer) 279. — Wrkg. der salinischen Abführmittel (Frankl) 399. — Hypnot. Wirkung in der Valeriansäuregruppe (v. d. Eeckhout) 899. — Einw. von S. auf Adrenalinwrkg. (Kretschmer) 400. — Strychninlähmung (Jacobj) 400. — Blutdrucksteigerung durch Adrenalin (Kretschmer) 400. — Nitritvergiftung (Böhme) 400. — Pharmakol. Fernwrkg. durch Metalle u. Metalloide (Mathews) 542. — Rhythmus des Sinus venosus von Schildkröten in isotonischen Lsgg. von Nichtelektrolyten (Eggers) 542. — Ursache der pharmakol. Wrkg. der NH_4-Salze (Mathews) 542. — Wrkg. verschiedener Agensien auf das Wutvirus (Fermi) 548. — Beeinflussung der Autolyse durch anorgan. Kolloide (Ascoli u. Izar) 548. — Toxikologischer Vergleich zwischen Chinosol, Lysol und Kresol (Ostermann) 548. — Einw. von P auf den Kreislauf des Ca bei normalen u. rachitischen Kindern (Flamini) 659. — Einw. von Metallionen auf das Herz (Gaultrelet) 659. — Einw. von Cs auf das normale u. das Fetthers (Scaffidi) 659. — Wirksamkeit des Trypsins u. Pepsins (Gross) 660. 1568. — Periphere Wrkg. des Guanidins (Führer) 750. — Hämolyt. Wrkg. von Digitalin u. Strophantin (Vandevelde) 750. — Wrkg. des Physostigmins auf das Warmblüterherz (Winterberg) 750. — Wrkg. des Chlf. u. Chloralhydrats auf den Herzmuskel (Bornstein) 750. — Wrkg. des Giftes der El-Tor-Vibrionen (Rothberger) 751. — Toxische u. hämolyt. Wrkgg. der Organautolysate (Fukuhara) 874. — Wrkg. der frischen Colanuß auf die

Arbeit (Chevalier u. Alquier) 874. — Wrkg. kohlensäurehalt. Soolbäder (Liwschitz) 874. — Einw. von Cholin auf den Blutdruck (Desgrez u. Chevalier) 875. — Kombinierte Wrkg. von Atropin u. Morphin auf den Magendarmkanal hungernder Kaninchen (Swirski) 875. — Einw. von Hirudin auf die Gase im arteriellen Blut (Barcroft u. Mines) 968. — Wrkg. der Milchsäure auf das isolierte u. überleb. Säugetierherz (Backman) 1076. — Farbe von Jodlsg. u. therapeut. Wrkg. (Carcano) 1076. — Physiol. Funktion der Nebenniere u. des Adrenalins (Welecki) 1076. — Einw. von Digitalis u. Strophantus auf den Kreislauf (Tigerstedt) 1077. — Wrkg. des Adrenalins auf Speichel- u. Harnabsonderung (Bottazzi etc.) 1196. — Wrkgg. des Steinkohlenteers auf Fische u. einige Wirbellose (Hein) 1197. — Einfluß normaler, Müdigkeit hervorrufender Substanzen auf den Muskel (Lee) 1197. — Innervation der Cerebralgefäße (Wiggers) 1197. — Glucolyse (Hall) 1197. — Beziehungen des Ca zu den Hemmungswrkgg. des Mg bei Tieren (Meltzer u. Auer) 1307. — Giftige Wrkg. von Th (Chace u. Gies) 1308. — Purgierende Wrkg. von Phenolphthalein etc. (Fleig) 1308. — Einw. von Strychnin auf die Muskeln (Varrier-Jones) 1407. — Wrkg. von $MgSO_4$ auf das Herz (Macnider u. Matthews) 1407. — Wrkg. der Blausäure auf den Eiweißzerfall (Loewy etc.) 1478. — Physiolog. Wrkg. der Samen von Garcia nutans etc. (Cash) 1478. — Biochemie der Kolloide (Feigl u. Rollett) 1478. — Bensidin im Tierkörper (Adler) 1479. — Wanderung des Adrenalins im Nerven (Lichtwitz) 1480. — Gegengifte für Alkaloide u. künstl. Antitoxine (Dorlencourt) 1568. — Wrkg. des Strychnins auf die Nervenfasern des Herzvagus (Forli) 1568. — Wrkgg. von Ammoniumbasen u. Alkaloiden auf den Skelettmuskel (Boehm) 1568. — Baumwollsamenöl im Kaninchenkörper (Lendrich) 1638. — Widerstand der Herzganglien etc. gegen die Einw. von Chemikalien (Meek) 1728. — *Rolle der* Ca-Salze bei der mechan. *Hemmung der* Ctenophoren-Schwimmplatten (Lillie) 1723. — Osmot. Konzentration des Blutes während der Ä.- u. Chlf.-Anästhesie (Carlson u. Luckhardt) 1724. — Antagonistische Wrkg. von Suprarenin u. Cholin (Lohmann) 1724. — Kältediabetes beim Frosch (Loewit) 1724. — Wrkgg. des Ovalbumins u. der Spaltungsprodd. auf Tiere (Vaughan u. Wheeler) 1728. — Glucolyse (Mc Guigan) 1846. — Physiolog. Unters. von Ameisensäure etc. (Fleig) 1846. — Wrkg. des alkohol. Extrakts des menschl. Harns auf den Blutdruck (Abelous u. Bardier) 1847. — Papayotin (v. Stenitzer) 1941. — Wrkg. des Lactobacillus und der Yoghurtmilch (Leva) 2107. — Vaguslähmende Wrkg. der Digitaliskörper (Lhoták von Lhota) 2193. — Cantharidin u. Cantharidinimmunität (Ellinger) 2193. — Gegenwrkg. von $BaCl_2$ u. Na_2SO_4 auf die Herztätigkeit (Scaffidi) 2193.

Einfluß des Klimas auf den Wasserverlust des Organismus (Guillemard u. Moog) 56.

Entgiftung von Strychnin u. Cocain durch das Rückenmark (Sano) 279. — Eiweißstoffwechsel bei Brombenzolvergiftung (Mc Kim Marriott u. Wolf) 660. — Hämolyt. Hemmungsphänomen bei Phosphorvergiftung etc. (v. Bergmann u. Savini) 875.

Abbau von 2,5-Diketopiperazinen im Organismus des Kaninchens (Abderhalden) 2191. — Benzoylierte Aminosäuren im Organismus (Magnus-Levy) 278. — Formylierte Aminosäuren im Organismus (Magnus-Levy) 278. — Verhalten von Aminosäuren im Organismus des Hundes (Friedmann) 969 u. ff. — In den tierischen Organismus eingeführtes Arsenigsäureanhydrid (Tonegutti) 969. — Verhalten des Chinins im Organismus (Grosser) 1308. — Harnsäureumwandlung im Tier- u. Menschenkörper (Croftan) 1308. — Verhalten des Kreatins bei der Autolyse (Stangassinger) 1985. — Theorie der Homogentisinsäurebildung (Friedmann) 2050. — Asymmetr. Glucuronsäurepaarung (Mayer) 2193. — Übergang des Inosits in Milchsäure (Mayer) 2194. — Verhalten des Sajodins im Organismus (Basch) 2194.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Paratyphus und Nahrungsmittelinfektion (Kutscher) 1408. — Aerobische Kultivierung der Anaeroben (Hata) 1786.

App. zur Darst. von Gärungsvorgängen (Schulz) 56. — Unterschied zwischen lebender u. lebloser Substanz (Fischer) 400; (Buchner) 401. — Chem. Verlauf der Gärung (Wohl) 548. — Vorgänge der Gärung vom Standpunkt der Katalyse (Schade) 751. — Einfluß von Licht u. Cu auf die Gärung (Purvis u. Wilks) 875. — Einfluß von Kohlehydraten auf die Gärung des Brotteigs (Vandevelde und Bosmans) 1198. — Vergärung der Ameisensäure durch Proteus vulgaris (Franzen und Braun) 1309. — Alkoh. Gärung (Slator) 1569. — B. von Fuselöl durch Pilze (Pringsheim) 1569. — Aldehyd- oder Ketonbildung bei der Essiggärung (Farnsteiner) 1688. — Rolle des Eiweißes u. der Eiweißabbauprodd. bei der Gärung (Ehrlich) 1688. — Nachweis mittels Chromogrammethode, daß die Hydrogenase aktiv bei der alkoh. Gärung beteiligt ist (Grüss) 1724. — B. von Acetaldehyd bei alkoh. Gärung (Trillat) 1724; (Kayser u. Demolon) 1941. — Buttersäuregärung (Buchner u. Meisenheimer) 1986.

Kulturheferassen in zus. Nährlsgg. (Henneberg) 56. — Betain als Stickstoffnährsubstanz der Hefe (Stanĕk u. Miškovský) 146. — Ggw. v. Hefen in dem Fettkörper verschied. Schildläuse (Conte u. Faucheron) 548. — Glykogenbildung durch Hefe (Pavy u. Bywaters) 544. — Giftwrkgg. von Getreide auf Hefe (Hayduck) 544. — Günstiger Einfl. kleiner Dosen Zn auf die Vegetation von Sterigmatocystis nigra (Javillier) 545. 1310. — Capillarisation des Hefezellsaftes (Grüss) 876. — Obergärige Brauereihefen (Schönfeld etc.) 876. 1408. — Bierpediokokken (Schönfeld) 877. — Sensibilisierende Wirkung fluorescierender Stoffe auf Hefe u. Hefepreßsaft (v. Tappeiner etc.) 1299. — Zuckerbildung u. andere Fermentationen in der Hefe (Salkowski) 1309. — Einfluß von Mehl etc. auf Hefen (Henneberg) 1408. — Einfluß der Konstitution der N-Nahrung auf Gärfähigkeit etc. von Pilzen (Pringsheim) 1571. — Koferment des Hefepreßsaftes (Buchner u. Klatte) 1639. — Kohlehydrate der Hefe (Meigen und Spreng) 1725. — Bakterienenzyme (Zikes) 1941. — Einw. des elektr. Stromes auf den Hefepreßsaft (Resenscheck) 1942. — Eigenschaften des Hefepreßsaftes u. die Zymasebildung in der Hefe (Buchner und Klatte) 1942. — Fixierung von Zn durch Sterigmatocystis nigra (Javillier) 1943. — Obergärige Stellhefen (Schönfeld u. Roßmann) 2194.

Einw. der Bakterien auf das Wärmeleitungsvermögen des Bodens (Stigell) 146. — Anaerobe Bindung des H durch Mikroorganismen (Nikitinsky) 146. — Wachstum der Bakterien in und auf Nährböden höherer Konzentration (Jorns) 401. — Physiologie der fakultativ anaeroben Bakterien (Ritter) 401. — Assimilation des C bei wasserstoffoxydierenden Bakterien (Lebedew) 545. — Enzymtätigkeit der Essigpilze (Rothenbach u. Donselt) 545. — Ggw. von P in der Fettsubstanz der Mikroben (Aliaire) 545. — Ernährung von Spaltpilzen in peptonhaltigen Nährböden (Nawiasky) 660. — B. von Ammoniak bei Bakterienarten (Berghaus) 661. — Tötende Wrkg. des A. auf Bakterien u. Hefen (Hansen) 751. — Gallertbildende Bakterien (Gonnermann) 877. — Bakterienblasen (Müller-Thurgau) 1310. — Verh. der Bakterien an der Oberfläche fließender Gewässer (Rothermundt) 1310. — Einfl. des Milchsäurefermentes auf die Flora von Mäuseexkrementen (Belopowsky) 1310. — Fettspaltende Bakterien (Huß) 1409. — Wasserstoffoxydierende Mikroorganismen (Niklewski) 1409. — Diastat. Rolle des Philothionins gegen O (de Rey Pailhade) 1409. — Alkohollösl. Bakterienhämolysine (Raubitschek) 1787. — Färbbarkeit der Bakterien durch Gram und ihre Permeabilität (Brudny) 2050.

Einw. von Cl auf Tuberkeln (Moussu u. Goupil) 545. 752. 877. — Protoplasma des Bacillus von Koch (Auclair u. Paris) 1311. — Lecithinophile Eigenschaften des Tuberkulosebacillus u. Tuberkulins (Calmette etc.) 1640. — Spaltungsprodukte des Tuberkelbacillus (Vaughan u. Wheeler) 1727.

Typhus- u. Colibazillen auf Nährböden mit organ. SS. (Paus) 401. — Wachstum des Bacterium typhosum etc. in Abfallstoffen etc. (Troili-Petersson) 1198. — Immunität gegen Coli- u. Typhusbazillen (Vaughan u. Wheeler) 1726.

Froschlaichbildungen enthaltenden Fll. (Zettnow) 57.

Aspergillusart (Okazaki) 146. — Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Gärtätigkeit

typischer Milchsäurebakterien (Koestler) 147. — Gelbbraunfärbung von Hartkäse durch einen Mikrococcus (Huß) 148. — Leuchtbakterien bei der Einw. von Agglutinationsserum etc. (Ballner) 148. — Erdbeergeruchserzeugende Bakterien (Huß) 148. — Bakterium coli comm. etc. (Lange) 401; (Leach) 972. — Einw. eines magnet. Feldes hoher Frequenz auf Penicillium (Lesage) 661. — Fette hydrolysierende u. oxydierende Bakterien (de Kruyff) 752. — Assimilation des Luftstickstoffs (Pringsheim) 972. — Azotobacter chroococcum (Krzemieniewski) 1198. — Endomyces fibuliger (Lindner) 1987. — Keimung und Entw. von Schimmelpilzen in gebrauchten Nährlsgg. (Küster) 2194.

Elektrolyt. Bleichlaugen (Pusch) 1787. — Desinfizierende Bestandteile der Seifen (Reichenbach) 2194.

Einw. der Seifen für sich u. in Verb. mit Phenol auf Bakterien (Rasp) 148. — Baktericide Wrkg. des Glycerins (Levy u. Krencker) 1571.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.*)

Nahrungsmittelgesetzgebung (König) 149.

Beseitigung u. Verwertung animalischer Abfälle (Hönnicke) 186*. 187*. — Erzeugnisse aus Kadaververnichtungs- u. Verwertungsanstalten (Stutzer) 1731.

Tafelmineralwasser (Lucchini) 149. — Zinkhaltige Trinkwässer (Brüning) 545. — Chemie und Pharmazie und Badewesen (Zucker) 661. — Hygiene des Wassers (Kruse) 1729. — Schädlichkeit u. Best. v. Pb in Trinkwasser (Woudstra) 1730.

Abwasserklärung (Schmidtmann) 1730. — Abwässerbeseitigung (Thiesing) 1731. — siehe auch: Geologie, S. XLVIII, Wasserreinigung, S. LVIII.

Rußgehalt der Wohnungsluft (Renk) 280. — Rußgehalt der Stadtluft (Renk) 280. — Luftreinigung durch Ozon (Erlwein) 1480.

Desinfektionswert von Kresolseifenlösung (Quant) 545. — Biolog. Best. v. Phenol u. Kresol (Blyth u. Goodban) 661. — Desinfektionsverss. mit Lysol u. Kresolseife (Schneider) 662. — Desinfektion mit Formalin (Doerr u. Raubitschek) 1199. — Kresolseife und Sapo kalinus (Kobbe) 1311. — Baktericide Wrkgg. des Hygienols (Blasius) 1311. — Verstärkung der Autanwrkg. (Eichengrün) 1732. — Desinfektionswert von Kresolseifen (Seligmann) 1787. — Einfache Rk., die desinfizierendes Gas erzeugt (Carteret) 1943. — Autanverf. (Strunk) 1988. — Analysen von Kresolseifen (Arnold) 1993. — Raumdesinfektion mit einem Autanpräparat (Fromme) 2195. — Formaldehyddesinfektion mit Autan in Molkereien u. Käsereien (Teichert) 2195.

Sterilisierung im Autoklaven von Fll., die leichter als W. sind (Triollet u. Bertaut) 57. — Sterilisierung v. Mineralwässern u. Brauselimonaden mit Magnesiumsuperoxyd (Croner) 1410. — Sterilisation v. Lsgg. zum subcutanen Gebrauche (Blanchi) 1788. — Pasteurisieren v. hefereichen Flaschenbieren etc. (Schönfeld u. Hoffmann) 1847.

Vergiftung mit Cr-Verbb. (Lewin) 57. — Stoffwechsel bei P-Vergiftung (Lusk) 57. — Bleivergiftungen (Schmidt) 402. — Kresolvergiftung (Blumenthal und Jacoby) 546. — Tabakrauchen (Lehmann) 1640. — CO bei der giftigen Wrkg. des Tabakrauches (Fleig) 1901. — Bleivergiftung durch Küchengeräte (Carles) 2195. — Gefahren in der Anwendung von arsenhaltigen Insektenvertilgungsmitteln (Caseneuve) 2196.

Gefahren des elektr. Betriebes (Jellinek) 973.

Schweflige S. in Nahrungsmitteln (Kerp) 58. — Nahrungsmittel etc. der Hottentotten (Matthes) 149. — Zähigkeit vegetabilischer Nahrungsmittel (Lehmann) 403. — Nahrungs- u. Genußmittel (Kuttenkeuler) 479. — Nitrate in pflanzlichen Nahrungsmitteln etc. (Richardson) 662. — Nahrungsmittelchemie (Fendler) 1788.

Verunreinigung der Milch durch Holz- u. Zinnteilchen (Reiß) 58. — Best. der beschleunigenden Wrkg. v. Neutralsalzen des K u. Na auf die Milchkoagulation durch pflanzl. Fermente (Gerber) 58. — Behandlung der Milch (Hempel) 58. — Eselinmilch (Burr) 151. — Reduktasen der Kuhmilch (Seligmann) 151.

*) Analytisches s. S. LIII u. folg.

— Dänische Milch (Proskauer etc.) 151. — Lösl. Fermente der Milch (Vandevelde) 152. 547. — Schweinemilch (Burr) 280. — Verdeckter Melkkübel; Bakterienzahl in filtrierter und nichtfiltrierter Milch (Ujhelyi) 280. — Milchkontrolle (Vaubel) 280. — Analysen von kondens. Milch (Lloyd) 547. — Stickstoffhaltige Bestandteile in Milch u. Rahm (Höft) 280. — Yoghurt (Luerssen u. Kühn) 547; (Piorkowski) 1481. — Milchversorgung (Reitz) 547. — Homogenisierung der Milch (Schoofs) 662. — Schädlichkeit der Milch von Kühen, die auf Tuberkulin reagiert haben (Martel) 668. — Präservierende Mittel in Milch (Richmond u. Miller) 663. — Pasteurisierung der Milch; pathogene Mikroben (de Jong) 668. — Zus. der Milchasche bei brünstigen Kühen (Rosam) 664. — Ziegenmilch und -butter (Fischer) 753. — Unterschiede im Fettgehalt der Milch (Kaden) 753. — Milchchemie u. Molkereiwesen (Grimmer) 973. — Kefir (Stanislaus) 1077. — Lactokonien (Kreidl u. Neumann) 1199. — Bakteriocidine in Perhydrasemilch (Much) 1199. — Gewinnung keimarmer Milch (Kuntze) 1311. B. von H_2S bei Erhitzung der Milch (Fynn) 1312. — Nachteile für den Molkereibetrieb durch Haltbarmachung der Milch mittels Formalin. Fettbestimmungsmethoden (Eichloff) 1410. — Nachweis von Schmutz in Milch (Fischer) 1640. — Zus. der Milch (Richmond) 1788. — Zus. der Walfischmilch (Scheibe) 1788. — Bakterienwachstum und Veränderungen der bei tiefer Temp. aufbewahrten Milch (Pennington) 1988. — Peroxydaserk. der Milch (Kastle und Porch) 2107. — Veränderungen in der Bakterienflora der frischen Milch während des Inkubationsstadiums (Wolff) 2196.

Wassergehalt der Kuhbutter (Marcas) 153. — Konservierung der Butter (Dornic u. Daire) 281. — Schaf- und Ziegenbutter (Dons) 753. — Abwechselnde Wassermengen in der Butter (Hylkema) 754. — Einfluß der Bearbeitung der Butter auf ihre Haltbarkeit (Nestryljaew) 1077. — Entstehung des Steckrübengeschmacks der Butter (Weigmann) 1641. — Aroma der Margarinebutter (Neudörfer) 1641. — Ziegenbutter (Sprinkmeyer u. Fürstenberg) 1782.

Axungia muris montis (Grübler) 479. — Zinkhaltendes Sesamöl (Van Rijn) 547. — Algerische Olivenöle (Archbutt) 547. — Nährwert von Advokat oder Palta (Garcia) 664; (Pairault) 1641. — Kakaofett (Matthes u. Rohdich) 664. — Pflanzenfette u. Fettgemische in der Schokoladenfabrikation (Sachs) 754. — Brombeerkernöl (Krsizan) 755. — Refraktion des Butterfettes etc. (Matthes u. Streitberger) 1199. — Kakaobutter (Strube) 1312. — Alkoholyse des Leinöls (Haller) 1411. — Gelb gefärbte Cocosfette u. Cocosfettpräparate (Pollatschek) 1411. — Verfälschung von Cocosfett mit Mineralöl etc. (Arnold) 1481. — Pflanzenöl (Buttenberg) 1641. — Zn-haltiges Ricinusöl (Van Rijn) 1782. — Einw. feinverteilter Metalle auf Olivenöl (Van Rijn) 1782. — Veränderungen von Rinder- u. Schweinefett beim Ausschmelzen (Strunk) 1847. — Schweinefett (Seitter) 1944.

Edamer Käsereifung (Boekhout u. de Vries) 153. — Käsefehler Kort (Boekhout u. de Vries) 153. — Camembertkäse (Buttenberg u. Guth) 281. — Bedeutung der Temp. bei der Herst., dem Reifen u. Lagern von Weichkäse (Mazé) 548. — Käse von Géradmer oder Géromé (Blin) 756. — Käsereifung (Sanfelici) 1078. — Bitterkeit von Milch u. Käse (Trillat u. Sauton) 1411.

Eindringen von Bakterien in das Hühnerei (Lange) 58. — Durchwachsen der Eiwand durch Dysenteriebazillen (Sachs-Müke) 59. — Eigelb (Paessler) 1078. — Beurteilung des konservierten Eigelbs (Brüning) 1783. — Eigelbkonserve (Schoonjans) 1783.

Sarcinen, die Bierkrankheiten verursachen (Miškovský) 665.

Persische Weine (Lecomte) 154. — Zwetschgenwein (Utz) 281. — Grenzwerte des Mavrodaphneweines (Boes) 479. — Johannisbeerwein (Boes) 548. — B. von Methylacetol in den oxydierenden Gärungen der Weine (Pastureau) 756. — Weine aus der Provinz Florenz (Salvadori u. Mazzaron) 978. — Weine von Urbino (Agrestini) 1078. — Zähewerden der Weine (Kayser u. Manceau) 1200. — Nachw. von Heidelbeersaft in vergorenen Rotweinen (Plahl) 1482. — Fluor u. die Weinbauprodd. (Carles) 1482. — Citronensäure im Wein (Hubert) 1901.

Alkoholfreie Getränke (Mezger) 281. 756.

Zähigkeit des Fleisches (Lehmann) 402. — B. von flüchtigen S-Verbb. im Fleisch (Winton u. Bailey) 1078. — Ptomaine u. Toxine im Tierkörpermehl (Haefcke) 1901.

Liebigs Fleischextrakt (Kutscher) 403. — Fleischextrakt von Neu-Seeland (Wright) 548. — Extraktivstoffe des Fleisches (Adler) 1411. — Gulaschextrakt (Schulze) 1482. — Diätetische Nährpräparate

(Horiuchi) 1901. — Fleischsaft Puro (Geret) 1902. — Fleischextrakt (Micko) 1944.
Angreifbarkeit verzinnter Konservenbüchsen durch SS. etc. (Lehmann) 408.
Giftigkeit ungarischer Bohnen (Guignard) 480. 974.
Färbung des Schwarzbrotes (Bertrand u. Mutermilch) 154. — Einfluß von Mehl- u. Hefesubstitution auf die Brotgärung (Vandevelde u. Masson) 282. — Vollkornbrot (Strunk) 1848. — Soldatenbrot (Bischoff) 2197.
Kaffeinfreier Kaffee (Wimmer) 282. — Tee (Dybowski) 756. — Enrilo (Beitter) 756. — Zichorie (Ziegler) 975. — Kakao (Müller, Fritz) 665; (Rammstedt) 1200. 2107. — Calorimetr.-analyt. Unters. von Kakao (Langbein) 975.
Einw. von Stickstoffperoxyd auf Weizenmehl (Alway u. Pickney) 976. — Backfähigkeit u. Bleichen der Mehle (Hoffmann) 1079.
Gehalt des Honigs an Mineralstoffen (Uts) 480. 1989; (Schwarz) 1313. — Säuregehalt des Bienenhonigs (Uts) 1312. — Ingwer (Reich) 59. — Verfälschter Safran (Wefers-Bettink) 756. — Safran u. seine Verfälschungen (Parkes) 1412. — Pfefferfälschung (Petkow) 1848.
Obst- u. Beerenfrüchte; Marmeladen (Baier u. Hasse) 1080. — Ananasfrüchte (Bonewitz) 1313. — Fruchtkonserven (Halmi) 1483.
Salicylsäure zur Konservierung von Fruchtsäften (Dafert u. Haas) 1412. — Berberitzensaft (Schulze) 1482. — Apfelsinensaft (Stüber) 1483. — Fruchtsäfte (Behre etc.) 1079; (Schwarz u. Weber) 1080. — Konz. Fruchtsäfte (Röhrig) 1080. — Fruchtsäfte u. Marmeladen (Fischer u. Alpers) 1080. — Ungarische Fruchtsäfte (Halmi) 1081; (Plahl) 1733. — Wacholderextrakt (Lührig) 1789. — Wacholdersäfte (Köpcke) 1789. — Citronensäfte (Devin) 1848. — Gewinnung des Citronensaftes (Stock) 2107.
Krabbenextrakt (Ackermann u. Kutscher) 282. — „Mehl von Nettè" genanntes Fruchtfleisch (Goris u. Crété) 1200. — Eierpräparat. Eiscreampulver (Ferrari-Lelli) 1413.

VIII. Medizinische Chemie.

Trypanosomenstudien (Ehrlich) 60. — Therapie der Trypanosomiasen (Laveran u. Thiroux) 61. — Konstatierung des Todes durch Radiographie (Vaillant) 282. 758; (de Bourgade de la Dardye) 282; (Béclère) 758. — Ausscheidung beider Nieren bei Diabetes insipidus (Fleig u. Jeanbrau) 283. — Giftiger Bestandteil des Harns bei Eklampsie (Savaré) 283. — Physikal. Chemie der Erregung u. Narkose (Höber) 548. — Aufnahme von Chlf. aus dem Blut während der Anästhesie (Buckmaster u. Gardner) 549. — Funktion der roten Blutkörperchen bei der Chlf.-Anästhesie (Buckmaster u. Gardner) 549. — Ausscheidung von Chlf. durch das Blut nach der Anästhesie (Buckmaster u. Gardner) 549. — Bothriocephalusanämie (Faust u. Tallqvist) 550. — Uroleucinsäure im Harn bei Alkaptonurie (Garrod u. Hurtley) 550. — Opsoninтheorie in Beziehung zur Tuberkulose (Burvill-Holmes) 550. — Kreatininausscheidung bei Krankheiten (Forschbach) 757. — Doppeltbrechende Substanzen aus patholog. Organen (Panzer) 757. — Einfluß des o-Tyrosins auf die Homogentisinausscheidung beim Alkaptonuriker (Blum) 758. — Vork. von Milchsäure bei Eklampsie (ten Doesschate) 758; (Donath) 1733. — Einw. von chem. Substanzen auf die Zuckerausscheidung und die Acidose (Baer u. Blum) 758. — Anästhesie durch Mischungen von O und Äthylchlorid (Rosenthal u. Berthelot) 877. — Stoff- u. Energieumsatz bei Fieber etc. (Steyrer) 878. — Experimentell erzeugter Pulsus alternans (Starkenstein) 878. — Behandlung von Trypanosomiasis bei Ratten (Plimmer u. Thomson) 878. — Äthylchlorid im Blut während der Anästhesie (Camus u. Nicloux) 878. — Erzeugung von Glucosurie bei Kaninchen (Burnett) 1201. — Diabetes mellitus (Mohr) 1201. — Experimentelle Glucosurie (Mc Guigan u. Brooks) 1201. — Ätiologie der Eklampsie (Dryfuß) 1202. — Albuminurie u. Ausscheidungsverhältnisse der Salicylsäure aus dem Organismus (Ehrmann) 1202. — Xanthin als Ursache von Fieber u. seine Neutralisation durch Salicylate (Mandel) 1313. — Oxydaserk.

im gonorrhoischen Eiter (Winkler) 1314. — Pathogenese der Choletithiasis (Exner u. Heyrovsky) 1314. — Cerebrospinalflüssigkeit (Landau u. Halpern) 1733. — Jodverteilung unter pathologischen Verhältnissen (von den Velden) 1733. — Pankreasdiabetes (Diamare) 1734. — Komplementbildung bei Siphylis (Sachs u. Altmann) 1734. — Salzglucosurie (Underhill u. Kleiner) 2052. — Diabetische Lävulosurie und Nachw. der Lävulose im Harn (Borchardt) 2052. — Immunität (de Waele) 2052. — Verfälschung von Jodoformverbandstoffen (Gerrard) 283. — Jodoformwatte und -gaze (Gerrard) 283. — Sterile Jodoformgazen (Anselmino) 404. — Gehaltsangabe imprägniert. Verbandgazen (Mannich) 2052.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Wage oder Eintauchrefraktometer (Rammstedt) 154. — Aufbewahrung von Eau de Javelle (Sauer) 155; (Kunze etc.) 666. — Verbb. der Gallensäuren mit Eiweißkörpern (Wörner) 186*. — Zerfall von Pillen im Magendarmkanal (Rieben) 404. — Im Magensaft wl. Jodquecksilber-Eiweißpräparat (Busch) 425*. — Formaldehyd-Jod-Wismut-Eiweißverbb. (Busch) 425*. — Im Magen ll. Doppelsalz aus 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure 498*. — Einschläfernde Wrkg. der Alkylreste (Drücker) 666. — Pharmazie (Scholtz) 666; (Gillot) 1734. — Antistreptokokkenserum (Farbwerke) 690*. — Verdauliche Albumosen u. Peptone (Chem. Werke, vorm. Byk.) 695*. — Festes, geschmackfreies Prod. aus Santelöl oder Santalol (Riedel) 781*. — As, Fe und P enthaltende Verb. aus Casein (Knoll & Co.) 912*. — J und Hg enthaltendes Cantharidinsäurederivat (Klein) 997*. — Giftiger Sternanis (Harlay) 1101. — Haltbare wss. Quecksilbereiweißlsgg. (Busch) 1232*. — In W. u. A. ll. Eisenpräparate (Laves) 1232*. — Abscheidung von Mn-Verbb. aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen u. mit Permanganat behandelten Proteosenlsg. (Schwickerath) 1236*. 1439*. — Tierisches Heilserum (Deutschmann) 1350*. 1911*. — Klare, haltbare, rotbleibende Hämoglobinpräparate (Sicco, med.-chem. Inst. Sauer) 1350*. — Wasserbindende KW-stoffe (Lifschütz) 1817*. — Immunisierungs- u. Heilmittel gegen Infektionskrankheiten (Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering) 1867*. — Heilmittel u. Gifte (Jolles) 1789. — Künstl. Karlsbader Salz (Frerichs) 1790; (Matthes u. Serger) 1790. — Sterilisation in der Apotheke (Wulff) 1849. — Pharmazeut. Chemie (Flury) 2053. — Verfälschung von Belladonnablättern (Guérin u. Guillaume) 2054.

Silberverbb. der Nucleinsäuren u. deren Formaldehydderivate (Farbenfabriken) 74*. — Arzneimittel, Desinfektionsmittel etc. (Aufrecht) 404. — Jodglidine (Weber) 404. — Klinische Ergebnisse mit einem Milchsäureferment (Tugot) 666. — Benzosalin (Varanini) 666. — As u. P enthaltende Fe-Verb. (Salkowski) 978. — Arzneimittel etc. 977. 2053; (Zernik) 1202. — Triphenocollcitrat (Zernik) 1203. — Pyrenol (Horowitz) 1314. (Lüders) 1736; (Thoms) 2054. — Alcho (Blau) 1413. 1849; (Gawalowski) 1413. 2054. — Serodiagnostik etc. (Piorkowski) 1483. — Jodargyrum (Nardelli) 1572. — Therapeut. Neuheiten etc. (Rabow) 1734. — Basisches Wismuttrijodphenylat (Carrasco) 1735. — Theolactin (Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co.) 1736. — Verbb. der Gallensäuren mit Fermenten (Wörner) 1956*. — Im Magensaft unl. u. im Darmsaft wl. Tannin-Silber-Eiweißverb. (Mandelbaum) 1956*. — Lsgg. der aus Streptothrix leproides etc. gewonnenen Bakterienfette (Kalle & Co.) 1998*. — Energy (Matthes) 2054.

Apothekerwaren (Lücker) 155. — Lenicet (Schmatolla) 155. — Zus. des Ichthyols (v. Hayek) 155; (Ichthyol-Ges. Cordes Hermanni & Co.) 405. — Semen strophanti (Hartwich) 156. — Verwendung von Chloralhydrat-, Chloralalkoholat- u. Bromalhydratlsgg. (Schär) 405. — Extr. ferri pomati (Rosenthaler u. Siebeck) 978. — Zers. des Atoxyls (Yakimoff) 979. — Beimengung der Senegawurzel (Tunmann) 979. — Polygonum cuspidatum als Abführmittel (Goris u. Crété) 979. — Wassergehalt des Atoxyls (Zernik) 1203. — Cannabis Americana (Houghton u.

Hamilton) 1203. — Gehalt an Hg des Ungt. Hydrargyri ciner. (Heyl) 1315. — Falsches Euphorbium (Leuchtenberger) 1315. — Asa foetida, Benzoe u. Myrrha (Kühl) 1413. — Lignum u. radix Muirapuama (Weigel) 1413. — Tannigen (Lietz) 1484. — Jodide von Hg u. K (Naylor u. Chappel) 1484. — Vasolimente (Kühl) 1572; (Lorenzen) 1849; (Weydenberg) 2054. — Carbo ossium (Gawalowski) 1572. — Digitalis (Astruc u. Déjean) 1572. — Alkaloidgehalt des Belladonnaextrakts (Warin) 1790. — Resorcinsalbe (Cook) 1790. — Digitoxin u. Digitalis (Wood jr.) 1791. — Giftwrkg. von Digitalisblättern (Hart) 1791. — Griserin (Kobert) 1849.

X. Agrikulturchemie.

Agrikulturchemie (Zielstorff) 480; (Stutzer) 2197.

Weißblättrigkeit der Zuckerrüben (Fallada) 284. — Ringkrankheit der Kartoffel (Mayer) 284. — Reinigung der Schafe von Parasiten (Quibell) 759. — Heterodera Schachtii (Uzel) 1081. — Fl. Eisenvitriol (Frühling) 1414.

Bodenanalysen u. Vegetationsverss. (Opitz) 285. — Zurückgehende Phosphorsäure in Superphosphaten (Herbst) 285. — Stickstoffanreicherung des Bodens durch Bakterien (Koch etc.) 480. — Ammoniakalisierung im Erdboden (Perotti) 481. — Ermüdung des Bodens (Pouget u. Chouchak) 667. — Verhalten von Nitraten in Sumpfböden (Daikuhara u. Imaseki) 879. — Denitrifikationsprozeß (Kühl) 980. — Wrkg. des CS_2 etc. auf den Boden (Störmer) 980. — Denitrifikationsvers. (Fischer) 981. — Verhalten der Mineralien im Boden (Vinassa de Regny) 1081. — Zers. von Kalkstickstoff u. Stickstoff kalk (Löhnis u. Sabaschnikow) 1816. — Verteilung von gel. Stoffen zwischen W. u. Erdreich (Cameron u. Patten) 1816. — Böden aus aus Saskatchewan (Clark etc.) 1816. — Einfluß von organ. Verbb. auf die Nitrifikation in unreinen Kulturen (Karpinski u. Niklewski) 1817. — Nitrifikation (Coleman) 1415. — Ammonisation im Ackerboden (Perotti) 1415. — Kohlenkalkackerböden (Grégoire) 1642. — Löslichmachen von Tricalciumphosphat im Boden (Perotti) 1945. — Beeinflussung der physikal. Bodeneigenschaften (Ehrenberg) 2197. — Mistdünger u. Gründünger u. Temp. des Erdbodens (Sante de Grazia) 2197. — Einw. der Bakterien auf die Verdunstungsverhältnisse im Boden (Stigell) 2198. — N-fixierende Bakterien (Löhnis u. Pillai) 2198. — Schutzwrkg. von Kolloiden auf Tonsuspensionen (Keppeler u. Spangenberg) 285.

Feldverss. auf Hafer u. Kartoffeln (Svoboda) 286. — Düngungsverss. mit Salpetersorten (Sebelien) 286. — Leucit u. seine Anwendung als Dünger (Alvisi u. Venditori) 286. — Feldspatgesteine als Düngemittel (Cushman) 667. — Phosphorsäuredüngung u. Mehrertrag von Gerste (Pilz) 759. — Demonstrationsdüngungsverss. (Svoboda) 759. — Düngung mit Magnesiumsulfat (Daikuhara) 879. — Einfluß von Löslichkeit auf die Ausnutzbarkeit (Daikuhara) 879. — Düngung von Böden mit weniger als 0,02% SO_3 mit Sulfaten (Daikuhara) 880. — Düngung mit Knochenmehl (Uchiyama) 880. — Düngewrkg. von Calciumcyanamid (Uchiyama) 880. — Einfluß von Düngemitteln auf die Zus. des Weizens (Snyder) 1791. — Düngung mit Kalkstickstoff (v. Liebenberg) 1791. — Künstl. Düngemittel als Hausmüll (Schröder) 1813*. — Ausnutzung des Leucits (Manuelli) 1948. — Einfluß des Sterilisierens auf Lagg. von Kalkstickstoff (Kappen) 2198. — Einfluß der Feuchtigkeit des Bodens auf die Aufnahmefähigkeit des Calciumcyanamids (Sante de Grazia) 2198. — Bei der Zers. des Kalkstickstoffs entstehende gasförmige Verbb. und ihre Einw. auf das Pflanzenwachstum (Haselhoff) 2199. — Zers. von Kalkstickstoff u. Stickstoffkalk (Stutzer) 2199. — Wrkg. der organ. N-Düngemittel im Vergleich zum Salpeter (Popp) 2199. — Ausnützung der dest. Melassen (Funaro) 2200. — Düngungsverss. an Getreide mit Calciumnitrat (Paris) 2200.

Einw. von Mangansalzen auf die Entw. der Kulturpflanzen (v. Feilitzen) 287. — Einfluß von Reizwrkg. äußernden Verbb. auf die Ernten (Uchiyama) 880.

— Anbau von Astragalus Lotoides (Imaseki) 881. — Günstigstes Verhältnis von Kalk zu Magnesia für den Maulbeerbaum (Nakamura) 881. — Ertrag von Polygonum Tinctorium (Imaseki) 881. — Herabsetzung der Toxizität von organ. Verbb. durch $NaNO_3$ u. $CaCO_3$ (Schreiner u. Reed) 981. — Bedeutung des Natrons für die Zuckerrübe (Andrlík u. Urban) 1081. — Anbauverss. mit Zuckerrüben (Cserháti) 1082. — Mehrjährige Zuckerrüben (Strohmer etc.) 1082. — Eiweißerzeugung der Rübe (Andrlík) 1082. — Einfluß des Klimas auf die Zus. des Hartweizens (Le Clerc) 1083. — Carbolineum (Olivier) 1083. — Nährstoffaufnahme u. Trockensubstanzproduktion bei der Buschbohne (Fest) 1317. — Gerstenanbauverss. (Kießling) 1642. — Fremd- u. Selbstbefruchtung u. Zuckergehalt der Nachkommen der Zuckerrübe (Andrlík etc.) 1791. — Bindung von freiem atmosphär. N durch pilzhaltiges Lolium temulentum (Hannig) 2200.

Trockenschnitte aus stark gefrorenen Rüben; Rübenwolle (Fallada) 287. — Vermischung von Nebenprodd. der Milch mit Futterstoffen (Kayser) 481. — Trocknung des Rübenkrautes; Verwertung als Futtermittel (Honcamp u. Katayama) 667. — Maizenafutter u. Homco (Barnstein) 667. — Nährwrkg. der im Heu enthaltenden nichteiweißartig. N-Verbb. (Kellner) 1318. — Nutzbare Energie des Rotkleeheus (Armsby u. Fries) 1318. — Verzuckerte Stärke als Aufzuchtsfutter für Schweine (Sevenster) 1318.

Verwendung der durch Diastasolin aufgeschlossenen Stärke bei der Kälberaufzucht (Pflugradt) 668. — Nährwert verschiedener Ausreuter (Tangl und Weiser) 881. — Fütterungsverss. mit Melasse (Weiser u. Zaitschek) 881. — Blutmehl (Zaitschek) 882. — Verdaulichkeit getrockneter Kartoffeln (Kellner) 1083. — Fütterung der Milchkühe (Eichloff) 1319. — Heu von Spüljauchenrieselwiesen; Fütterung von phosphorsaurem Kalk (Ehrenberg) 1416. — Auf Rieselfeldern gewonnenes Grasheu (Volhard) 1416. — Fütterung der Zugpferde (Vital) 1642. — Milchsekretion des Schweins. Ernährung der Ferkel (Ostertag u. Zuntz) 1642.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralog. Unterss. (Goldschmidt) 2054.

Krystallographie. Anomale Dispersion von Krystallen (Becquerel) 156. — Messung des opt. Achsenwinkels der Mineralien im Dünnschliff (Wright) 288. — Calcit (Whitlock) 405. — Opt. Eigenschaften isomorpher Mischungen (Wyroubow) 882; (Wulff) 882. — Pseudomorphosen nach der Spaltbarkeit (Ssamoilow) 882. — Titanoxydmineralien (Sollas) 1736. — Schraubenförmig entwickelte Krystallgebäude (Gaubert) 1989.

Mineralien. Wasserhalt. Calciumcarbonat (Iwanow) 61. — Synthese v. Edelsteinen aus der Familie der Tonerden (Bordas) 61. — Jánosit (Böckh und Emszt) 62; (Weinschenk) 62. — Powellit u. Molybdit (Schaller) 62. 883. — Ganglagerstätten des Nagolnij Krjasch (Ssamoilow) 156. — Mineralpigmente (Wülfing) 157. — Einw. von $RaBr_2$ auf kostbare Tonerdegesteine (Bordas) 158. — Färbung von Edelsteinen durch Radioaktivität (Berthelot) 158. — Künstl. Dichroismus von blauem Steinsalz (Siedentopf) 158. — Mineral aus den Bleischlacken von Laurium (Lacroix u. de Schulten) 159. 2108. — Zersetzungsgeschwindigkeit d. Quarzes gegenüber Flußsäure (Mügge) 159. — Tetraedrit der Frigidogrube (Manasse) 160. — Yttrocalcit (Fedorow) 160. — Kaoline (de Launay) 161. — Grammatit (Smirnow) 161. — Fichtelit (Böckh) 161. — Natürl. u. künstl. Gläser (Johnsen) 161. — Künstl. Darst. von Schwerspat, Coelestin, Anglesit (Gaubert) 288. — Schmelzpunkt u. Viscosität bei Silicaten (Doelter) 288. — Einw. v. Röntgenstrahlen auf die Korunde (Bordas) 288. — Epidotisierung des Granats (v. Fedorow) 289. — Nephelinreicher Gneis (Osann) 289. — Enstatitaugit führender Diabas (Osann) 290. — Schmelzpunkte der Silicate (Doelter) 160. — Färbender Bestandteil des grünen Salzes von Hallstadt (Cornu) 288. — B. v. Aragonit u. Kalksinter (Cornu) 405. — Keramohalit (Cornu) 406. — Spektrum des Rubins (Miethe) 406. — Künstl. Hämatit-

krystalle (Munroe) 481. — Natürliche Eisen (Vogel) 481. — Pyritkrystalle (Kraus u. Scott) 482. — Turmalin (Serra) 482. — Radioaktivität des Cotumnits vom Vesuv (Rossi) 482. — Vork. von Magnesiumpektolith (Reuning) 488. — Lithium in radioaktiven Mineralien (Gleditsch) 550. 1319. 1648. — Anhydritzwilling von Aussee (Bascom u. Goldschmidt) 551. — Entstehung von Tonerdeedelsteinen (Bordas) 668. — Azurit (Zambonini) 668. — Umkehrbare Umwandlung des Kryoliths (Nacken) 882. — Kaolinit (Milch) 883. — Demonstrationsverss. an Leucit etc. mit dem Erhitzungsmikroskop (Mügge) 883. — Dissoziation der Silicatschmelzen (Doelter) 981. — Kainit u. Carnallit (Buss) 982. — Zustandsänderung des Quarzes bei 570° (Mügge) 982. — Laterit (Bauer) 982. — B. der natürlichen Kupfercarbonate (Millosevich) 1083. — Nephelin (Morozewicz) 1084. — Mineralien etc. aus den Gipslagerstätten des Chotinschen Kreises (Seidorenko) 1203. — Tellurwismut (Lindström) 1204. — Goldkrystalle aus der Goldwäsche Wernyi (Ssamoilow) 1204. — Radioaktive Mineralien (Wherry) 1204. — Platin in uralischem Schwefelkies (Katterfeld) 1204. — Dispersion des Steinsalzes (Moll) 1204. — Rhodonit (Roccati) 1205. — Amphibol der Cummingtonitreihe (Tarassenko) 1205. — Gadolinite (Tschernik) 1205. — Künst. Sillimanit- und Magnetitbildung (Ssustschinsky) 1205. — Chondroarsenit (Sjögren) 1205. — Puschkinitkrystalle (Fedorow und Kolatschewsky) 1206. — Poliargyt und Poliargytisierung (Fedorow) 1206. — Dundasit (Prior) 1204. — Oxyde und Sulfide (Beckenkamp) 1319. — Polymorphe Körper (Weber) 1319. — Stephanit (Ford) 1320. — Paragenese der Minerale (Cornu) 1320. — Blomstrandin u. Priorit (Brögger) 1320. — Lithium in aktiven Mineralien (Ramsay u. Cameron) 1643. — Vanadate aus Oran (Lacroix) 1644. — NaCl der Oase von Bilma (Lacroix) 1644. — Malacone (Cumming) 1786. — Covellin u. Enargit (Stevanovic) 1792. — Rhodusit (Isküll) 1792. — Quars (Goldschmidt) 1792. — Kalomel (Goldschmidt u. Mauritz) 1792. — Zoisit (Farrington) 1798. — Langbeinit u. Vanthoffit (Nacken) 1850. — Mineralog. Beobachtungen (Cornu) 1850. — Serpentin (Bukovsky) 1903. — Radioaktivität von Uranmineralien (Boltwood) 1903. — Breunerit (Piolti) 1904. — Sodalith (Holland) 1904. — Amphibol (Hlawatsch) 1904. — Isomorphe Silicate (Pöschl) 1946. — Mineral aus dem französ. Congo (Lacroix) 1946. — Mineralvork. der Ostalpen (Cornu u. Redlich) 2055. — Mineralogie Toskanas (Manasse) 2055. — Mineralien aus dem Marmor von Carrara (D'Achiardi) 2056. — Zeolithe aus Basaltgesteinen von Erythraea (Manasse) 2108. — Umwandlung von Pyroxen in Hornblende (Duparc) 2109. — Zeolithe aus dem Gange della Speranza (D'Achiardi) 2109. — Kontaktmetamorphismus im oberen Zebrütal (Ferro) 2109.

Geologische Chemie.

Erdbebenforschung (Wiechert) 669. — Wärmestrahlung der Sonne (Féry u. Millochau) 1354. 1648.

Neuroder Gabbrozug (Tannhäuser) 290. — Geolog. Karte des böhmischen Mittelgebirges (Hibsch) 1904. — Ozean. Salzablagerungen (Van't Hoff) 1989.

Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. Vork. von gediegenem Cu in den Trappbasalten (Cornu) 63. — Rubinlagerstätte (Tanatar) 63. — Vivianit (Schmidt, C.) 161. — Eisenerzvorkommen in Jukkasjärvi etc. (Petersson) 291. — Jadeitlagerstätten (Bleeck) 406. — Kimberlit in Gängen u. Vulkanembryonen (Voit) 407. — Kupfererzlagerstätte (Ritter) 483. — Granit im diamantführenden Schlot der Mine de Beers (de Launay) 483. — Olivin im Serpentin (Palache) 551. — Eisenerzlagerstätten Württembergs (Fluhr) 883. — Erzlagerstätte von Tsumeb (Maucher) 883. — Kupfererzvork. (Delkeskamp) 884. — Sekundäre Anreicherung in Erzlagerstätten (Kemp) 1206. — Vork. von Hortonolith (Warren) 1320. — Ursprunggestein der Manganerzlager im Quelnzdistrikt (Derby) 1321. — Graphit u. Molybdänglanz in Einschlüssen niederrheinischer Basalte (Brauns) 1321. — Mikroskop. Diamanten auf dem Meeresboden (Thoulet) 1417. — Goldvork. in Südböhmen (Želizko) 1417. — Eisenerzlagerstätten (Bärtling) 1644. — Zeolithe (Millosevich) 1644. — Manganerzvork. (Michael) 1644. — Vanadiumerz (Bravo) 1793. — Vork. von Au (Holý) 1793. — Vork. von Vanadin (Hewett) 1793. — Geologie u. Goldlager des Cripple Creek (Lindgren u. Ransome) 1793. — Eisenerz (Beck u. Döring) 1947. — Genesis der Pinolitmagnesite etc. der Ostalpen (Redlich) 1947. — Graphit im Dunkelsteiner Wald (Tertsch) 1947. — Vork. von Diamanten

in Diabasen u. Pegmatiten (Merensky) 1947. — Vork. von Glaubersalz u. Solquellen am Jenissej (Nowomejsky) 1947.

Gesteine. Alkaligranitmassiv von Dahomey (Hubert) 161. — Uralitisation von Pyroxen (Duparc) 161. — Kalksteine gehobener Koralleninseln (Skeats) 162. — Petrographie u. Mineralogie von Iron Mine Hill (Warren) 884. — Sandstein mit Flußspatzement (Mügge) 885. — Glaukophangesteine (Milch) 988. — Porphyrischer Habitus der Gesteine (Lane) 1207. — Entstehung von Toneisenerzen. Lateritische Zers. (Chautard u. Lemoine) 1207. — Alkaligesteine aus Spanien (Osann) 1207. — Krystall. NaF im Nephelinsyenit (Lacroix) 1207. — Magnesiumdiopsid führender Diabas (Wahl) 1208. — Basalte (Serra) 1417. — Alkaligesteine von Zentralafrika (Gentil und Freydenberg) 1484. — Vulkan von Sirous (Gentil) 1644. — Uralisches Pt (Beck) 1645. — Eindringen von flüss. Metallsulfiden in Silicatgesteine (Stutzer) 1645. — Kaolinbildung (Stremme) 1645. — F-haltiger Zement in Sandsteinen (Sommerfeldt) 1787. — Albit in Mikrogranit; Pseudomorphosen von Mikroklinen (de Lapparent) 1787. — Konkretionsformen (Nichols) 1851. — Porphyrite (Hillebrand) 1948. — Tone des hohen Westerwaldes (Freise) 1948. — Vork. von Br u. J in den Kaliumsalzablagerungen (Boeke) 1990. — Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen (Vogt) 1990.

Organogene. Einfluß der Pflanzenkonstituenten auf die physk. u. chem. Eigenschaften des Torfes (Zailer u. Wilk) 283. — Opt. Aktivität der Erdöle (Zaloziecki u. Klarfeld) 63. 407. — Fossile Brennmaterialien (Stegl) 162. — Leipnitzer Braunkohle (Döring) 291. — Paraffinwachs (Bedson) 551. — Öl des Hangenden des Cockshead Kohlenflötzes (Hall) 551. — Recente allochthone Humusbildungen (Potonié) 885. — Klassifikation der Kaustobiolithe (Potonié) 885. — Naphtha von Bibi-Eibat (Rakusin) 1208. — Entstehung des Erdöls (Neuberg) 1321. — Entstehung des Gagats (Gothan) 1322; (Spielmann) 1905. — Verhalten der Fette u. fetten Öle zu kohlensaurem Kalk (Künkler u. Schwedhelm) 1322. — Konstituenten von Kohle (Bedson) 1417. — Bituminierung (Stremme) 1738. — Fichtelit (Plzák u. Rosický) 1793. — Radioaktivität von rumänischem Petroleum (Hurmuzescu) 1852. — Das Polymerisierende Erdöl als Wärmequelle im Erdboden (Stremme) 2109. — Petroleumlager von Portugal (Ackermann) 2109.

Wässer, Quellen. Dichte u. O-Gehalt von supralittoralen Sümpfen (Legendre) 63. — Meerwasser im Ärmelkanal (Letalle) 63. — Radioaktivität unterirdischer Wässer u. ihre Hydrologie (Dienert u. Bouquet) 163. — Radioaktivität der Kissinger Heilquellen (Jentzsch) 483. 1085. — Meeresboden von der Küste des Ärmelkanals (Thoulet) 551. — Gehalt verschiedener Wässer an O (Mehring) 669. — W. aus dem Ärmelkanal (Chevalier) 670. — Dolomitbildung u. Abscheidung von Kalk in Meeren (Philippi) 983. — Wasserlösl. Humusstoffe der nordischen Süßgewässer (Aschan) 984. — Radioaktivität der Bäder von Lavey-les-Bains (Sarasin etc.) 984 — Radioaktivität von schwedischen Quellwässern (Sjögren u. Sahlbom) 1084. — Radioaktivität der Quellen von Plombières (Brochet) 1085. — Abnahme des Salzgehaltes des durch Sand filtrierten Meerwassers (Thoulet) 1209. — Nitrate, Nitrite u. NH_3 im Seewasser (Ringer u. Klingen) 1418. — Radioaktivität von Seewasser (Joly) 1418. — Seltene Gase der Thermalwässer (Moureu u. Biquard) 1485. — Biolog. Unters. des Oberrheins (Lauterborn) 1485. — Biolog. Unters. des Rheins (Marsson) 1485. 1486. — Grüne Färbung der natürl. Wässer (Spring) 1738. — Radioaktivität u. Arsengehalt der Dürkheimer Mineralquelle (Ebler) 1852. — Quelle von Fiuggi (Nasini u. Levi) 2056. — Zus. des roten Tones (Clarke) 2057.

Luft u. Gase. Vork. von He in Naturgas (Cady u. Mc Farland) 163. — Ggw. von Th im Boden (Blanc) 1417. — Bestandteile der atmosphärischen Radioaktivität (Dadourian) 1905. — Gehalt der Bodenluft an radioaktiver Emanation (Gockel) 2110. — Mengenverhältnis der zu Rom in der Atmosphäre seitens der festen Umwandlungsprodd. des Ra u. Th erzeugten Ionen u. die dort im Erdreich enthaltene Menge Th (Blanc) 2110.

Meteorite. Temperatur der Meteoriten (Wimperis) 163. — Künstl. Metabolit (Berwerth) 164. — Mount Vernon Meteorit (Tassin) 164. — Jerseyit (Goldsmith) 291. — Meteorit (Howell) 885. — El Inca, ein Meteoreisen (Rinne u. Boeke) 984. — Ainsworth Meteorit (Howell) 1209. — Meteoreisen (Klein) 1209. — Javanische Waffen mit Meteoreisenpamor (Berwerth) 1948.

Vulkanische Produkte, Lava, Asche.

Salmiak bei vulkanischen Eruptionen (Wegner) 64. — Vulkanprodd. (Deprat) 164. — Magmatische Parameter der Eruptionsreihe des Monte Feru (Deprat) 1794. — Eifelfango Neuenahr (v. Oefele) 1991.

XII. Analytische Chemie.

Chronometrische Methode für quant. Analyse (Denigès) 292. — Analyt. Chemie (Medicus) 1794.

Abscheidung von schwerflüssigen Gasen (Mewes) 77*. — Isolierung der in einem Salzgemisch enthaltenen Spuren v. Mineralstoffen (Meillère) 165. — Massenbest. aus der Beobachtung der Fallbewegung geeigneter Ndd. (Kohn) 484. — Gehaltsbest. von Legg. mittels der D. u. des Zeißschen Eintauchrefraktometers (Wagner) 552. — Feststellung der Zus. eines zd. Flüssigkeitsgemisches (Ges. f. Lindes Eismaschinen) 694*. — Analyt. Wagen mit nicht metallischen Wagschalen (Bornemann) 885. — Entfärbende Wrkg. der Kohle (Rosenthaler) 1322. — Elektr. Störungen bei Analysenwagen (Bornemann) 1209. 1486. — Trocknung von Gasen; Anwendung von Na (Matignon) 1739. — Beseitigung der elektr. Störungen beim Wägen (Siepermann) 1794.

Apparate.

Revolverwage (Wendler) 85. — Dest.-App. für N-Best. (Schmidt) 85. — Photometrierstative für hängendes Gasglühlicht (Krüss) 64. — Carbidbestimmungsapp. für Stahl u. Eisen (Mars) 165. — App. für Au-, Ag- etc. Proben, der die sauren Dämpfe absorbiert (Dard) 293. — Flimmerpolarisationsphotometer (Maisel) 293. — Schnellmensur u. Schnellpipette (Schubert) 321. — Butyrometer (Van Gulik) 484. — Colorimeter zur Unters. von Spirituosen etc. (Westergaard) 552. — App. zur Erhitzung leicht entzündlicher u. flüchtiger äth. Fll. (Thörner) 670. — Kontinuierliche Gasanalyse (Samter) 885. — Wasserbest.-App. (Jakob) 885. — App. zur Demonstrat. der ultravioletten Absorptionslinie des Blutes (Lewin u. Miethe) 886. — App. zur Gasanalyse (Bone u. Wheeler) 985. — Eintauchrefraktometer zur Unters. von Betriebswürzen (Mohr) 1085. — Tonometr. Best. v. Gasspannungen in Fll. (Krogh) 1085. — Verbrennungspipette (de Voldere) 1129. — Gaserzeugungsapp. (Sanders) 1130. — Demonstration des Kondensationsvermögens des Bodens für Ammoniak (Rösing) 1323. — Colorimeter (Steiger) 1328. — Aufschließ- u. Destillationsapp. für N-Best. (Jakob) 1328. — Calorimeter zur Best. des Heizwertes von kleinen Gasmengen (Stoecker u. Rothenbach) 1419. — App. zur Nachprüfung von Büretten etc. (v. Spindler) 1419. — Gärungssaccharimeter mit Quecksilberfang (Weidenkaff) 1441. — Staub- u. Rußbest. (Hahn) 1486. — Best. der D. von Zement (Dibdin) 1573. — App. zum Abmessen einer bestimmten Menge Fl. (Coumont) 1752*. — Analyse hochprozent. Gase (Franzen) 1794. — Abführung v. Gasen aus Gasuntersuchungsapparaten (Weber) 1819*. — App. z. Best. des Ausdehnungsvermögens v. Ölen etc. (Thörner) 2001. — App. für Bestst., bei denen Deterst. nötig sind (Morgan u. Cook) 2058. — Marsh-App. (Romiju) 2111. — Eichung von maßanalyt. Meßgeräten u. Pyknometern (Schloesser) 2200.

Filtrieren, besw. Extrahieren von feinen Ndd. (Bornemann) 1487.

Elementaranalyse.

Verwendung von Ag bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen (Epstein u. Doht) 552. — Schnelle Best. von C u. H in organ. Substanzen (Breteau u. Leroux) 1085. — Best. von S in organ. Substanzen (Bay) 1085. — Elementaranalyse (Dennstedt) 1323. — Best. v. P in organ. Stoffen (Bay) 1948.

Heizwertbestimmungen.

Calorimeter (Parr) 165. — Calorimetr. Heizwertbest. von Kohle (Jakob) 1323. — Calorimetrische Unters. von Torfproben (Minssen) 1744.

Gasanalyse.

Best. von CO_2 in Gasen (Fabre) 886. — Mikroanalyse von Gasen (Krogh) 1085. — Gasanalyse (Anema u. Van Deventer)

1086. — Best. von CO_2 (Fabre) 1573. — Gasanalyse (de Voldere u. De Smet) 1646.

Bodenanalyse.

Futtermittelanalyse.

Best. von Alkalicarbonaten im Erdboden (Christensen) 166. — Bakteriolog. Unterss. über das Trocknen des Bodens (Rahn) 293. — Best. der Acidität von Böden (Süchting) 760. — Best. von K in der Ackererde (Ronnet) 1905.

Nachw. in Best. von Reisspelzen in Futtermitteln (Schröder) 1487.

Wasseranalyse.

Hygien. Prüfung von Trinkwasser (Renk) 167. — Techn. Wasseranalysen (Hundeshagen) 294. — Bac. coli comm. als Indicator für Verunreinigung von W. mit Fäkalien (Saito) 552. — Analyse der Mineralquellen (Roloff) 1086. — Unters. von Trinkwasser an der Entnahmestelle (Schreiber) 1420. — Analyse der Mineralquellen (Vaubel) 1646. — Best. der Härte u. CO_2 in Wässern (Noll) 1739. — Härte u. Enthärtung von W. (Basch) 1852. — Unters. von Trinkwasser (Romijn) 1948. — Best. der gebundenen CO_2 im W. (Lunge) 2201. — Einfluß der Mikroben auf die Zus. der Wässer (Rouchy) 2201. — Hydrotimetr. Methode (Telle) 2201.

Elektroanalyse.

Elektroanalyse (Foerster) 553. 1086. 1906; (Fischer) 760; (Classen) 760. 1646. 1906; (Perkin) 1646. — Schnelle Elektrolyse ohne rotierende Elektroden (Frary) 1211.

Filtriertiegel bei der Elektrolyse (Gooch u. Beyer) 2202.

Physik.-chem. Analyse.

Capillar- u. capillaranalytische Unterss. (Goppelsroeder) 760.

Maßanalyse.

Titration mit Permanganat in Ggw. von HCl (Harrison u. Perkin) 886. — Thioschwefelsäure in der Maßanalyse (Casolari) 887.

Indicatoren. Zusatz von Indigo beim Titrieren mit Methyl-, bezw. Äthylorange (Luther) 408. — Indicatoren für die Acidimetrie (Hewitt) 1488. — Best. der H-Ionenkonzentration durch Indicatoren (Michaelis u. Rona) 2202.

Normallösungen. Einw. von J auf $AgNO_3$ (Pawlow u. Schein) 167. — Darst. von $^1/_1$ n.-HCl mit HCl-Gas (Rebenstorff) 761. — Titerstellung des Natriumthiosulfats (Milobendzki) 1210. — Saures Kaliumtartrat als Titersubstanz (Carles) 2203.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochemische Analyse (Schoorl) 168. 408. 761. 1086. 1421. 1573. — Färben der jüngsten Zellwände in Vegetationspunkten (Van Leeuwen-Reijnvaan) 294. — Schnelle Abkühlung des Paraffins für histologische Einbettungen (Kappers) 671. — Fixieren, Entwässern und Einbetten histologischer Objekte in alkoh. Celloidinlsg. (Rudner) 1421. — Mikrochem. Rkk. von Gips u. Anhydrit (Tučan) 1421. — Wasseraufklebung von Paraffinschnitten (Gudernatsch) 1740. — Bleichtechnik (Mayer) 1740.

Analyse von Mineralien.

Anhydritgehalt in Gesteinen (Berg) 64. — Elektromagnet. Trennung der Mineralien (Chevallier u. Vérain) 1646.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Analyse der gewöhnlichen Elemente (Noyes etc.) 2203.

Metalloide.

Sauerstoff. Best. von O u. CO_2 in Salzlsgg. (Brodie u. Cullis) 1421.

Nachw. von Ozon, Stickstoffperoxyd u. H_2O_2 in Gasgemischen (Keiser u. Mc Master) 886.

Schwefel. Best. von SO_2 im Wein (Mensio) 64. — Best. des Gesamtschwefels im Harn (Schulz) 554. — Best. des Monohydratgehalts in höchstkonz. Schwefelsäuren (Buchwald) 554. — Elektrolyt. Oxydation bei quant. Analysen (Gasparini) 559. — Analyse rauchender H_2SO_4 (Brewster) 887. — Natriumcarbonat u. Zinkoxyd bei S- u. As-Best. (Ebaugh u. Sprague) 1086. — Best. des S in Fe u. Stahl (Kinder) 1125. 1825. — Nachw. von Natriumsulfit in Ggw. von -sulfat u. -thiosulfat (Weston u. Jeffreys) 1210. — Best. des Gesamtschwefels im Harn (Österberg u. Wolf) 1948. — Titrimetr. Best. der thiosulfosauren Salze (Gutmann) 2058.

Tellur. Best. von Te (Lenher u. Homberger) 1573.

Chlor. Best. von Cl im Trinkwasser

(v. d. Bos) 554. — Best. der Chlorate etc. mit Formaldehyd, $AgNO_3$ u. Kaliumpersulfat (Brunner u. Mellet) 671. — Best. von Halogen in organ. Substanzen (Moir) 1210. — Nachw. der freien HCl im Mageninhalt (Steensma) 1488. — Best. der Halogene in organ. Cl-Br-Verbb. (Baubigny) 2111.

Brom. Best. von Brom- u. Jodsäure mit Thioschwefelsäure (Casolari) 888.

Jod. Best. von Jodaten in Ggw. von Chloraten (Gibson u. Grieb) 671.

Fluor. Nachw. von F-Verbb. im Wein (Vandam) 294. — Best. kleiner Mengen F (Steiger) 1421.

Stickstoff. Best. der HNO_3 in Nitraten mit der Natriumwolframatschmelze (Jannasch) 410. — Verwendung des Nitrons zur Best. der HNO_3 im Boden etc. (Litzendorff) 484. — Best. von N nach Kjeldahl (Corradi) 671. — N-Best. im Fe u. Stahl (Petrén u. Grabe) 678. — Colorimetr. Best. des N des Bodens (Chouchak u. Pouget) 761. — Best. von Ammoniak im W. (Ronchèse) 1423. 1740. — Best. von N in Ggw. von Chloriden (Richardson) 1578. — N im Eisen (Tschischewski) 1574. — Nachw. der Nitrate im Wein u. Most (Marsiglia) 2204.

Helium. Nachw. geringer Mengen He in Mineralien (Bordas) 1647. — Nachw. von He in Uranmineralien (Bordas) 2112.

Phosphor. Alkalimetrische Phosphorsäurebest. (Gregersen) 168. — Best. der Phosphorsäure im Thomasphosphatmehl (Ketner) 168. — Best. der Phosphorsäure mit Uran (Repiton) 295. — Best. der citratlösl. Phosphorsäure in Futterkalken (Fingerling u. Grombach) 555. — Best. der Acidität der monometallischen Phosphate im Mageninhalt (Barberio) 986. — Best. von P im Stahl (Hinrichsen u. Frank) 1327. — Verlust an Phosphorsäure beim Veraschen von Cerealien (Leavitt u. Le Clerc) 1574. 1853. — Zus. des Ammoniumphosphomolybdats (Chesneau) 1948. — Hämatoxylin als Indicator bei der Titration von Phosphorsäure (Lyons) 1991. — Phosphorsäure (Coblentz u. May) 2204. — Best. von P_2O_5 in Superphosphaten (Kohn) 2205.

Arsen. Best. von As im Harn (Sanger u. Black) 169. — Quant. Verflüchtigung des As (Jannasch u. Heimann) 410. — Best. von As nach Guthzeit (Sanger u. Black) 169; (Harvey) 672. — Einw. von AsH_3 auf Lsgg. von Schwermetallsalzen (Reckleben etc.) 408. — Nachw. von As mit Sublimatlsg. (Lochmann) 485. — Arseniknachweis (Struve) 555. — Mikrochem. Nachw. von Spuren von As, Sb u. P (Sjollema) 762. — Nachw. von As im S (Brand) 762. — Best. des AsH_3-Gehaltes von Gasen (Reckleben u. Lockemann) 1087. — Einw. von AsH_3 auf Lsgg. von Halogenen etc. (Reckleben u. Lockemann) 1087. — Nachw. von Arsenik in NaF (Van Rijn) 1087. — Nachw. geringer Mengen Arsenik (Lockemann) 1328. — Jodometr. Best. von arseniger S. (Washburn) 2059. — Nachw. von As (Behre) 2112.

Antimon. Best. des Goldschwefels (Jacobsohn) 768. — Best. von Sb u. As in Legierungen von Pb u. Sb (Howard) 1488. — Elektroanalyt. Best. des Sb (Scheen) 2205.

Kohlenstoff. Best. der CO_2 durch die Natriumwolframatschmelze (Jannasch) 410. — Best. der CO_2 im Elektrolytchlor (Philosophoff) 411. — Best. des C in Roheisen u. Stahl (Orthey) 555. — Best. von C der organ. Substanzen im W. (Popowsky) 764. — Best. von freier CO_2 in Mineralwässern (Stránský) 764. — Verbrennung des C in Stahl u. Ferrolegierungen (Neumann) 888. — Best. von C (Pouget u. Chouchak) 1088.

Bor. Nachw. von Borsäure in Nahrungsmitteln (Mannich u. Prieß) 1574.

Silicium. Best. der Kieselfluorwasserstoffsäure (Hönig) 411. — Handelssilicium (Limmer) 555. — Best. von Si in Ferrosilicium (Jaboulay) 1423. — Carborundum (Chesneau) 1490. — Trennung von Kieselsäure u. Tonerde in Eisenerzen (Timby) 1853.

Metalle.

Analyse von Ferrochrom mit hohem C-Gehalt (Caffin u. Dhuique-Mayer) 986. — Analyse von Weißmetallen etc. (Schürmann u. Scharfenberg) 986.

Kalium. Volumetr. Best. von K als Kobaltinitrit (Drushel) 1328. — Best. von K als Perchlorat in Düngemitteln (Schenke) 1423. — K-Best. mit $PtCl_4$ (de Vries) 1647. — Titrierung von Alkalihydroxyden neben -carbonaten (Sörensen u. Andersen) 2112.

Natrium. Analyse von Natriumsuperoxyd (Niemeyer) 411. — Natriumsulfat (Woy) 987. — Volumetr. Best. des Natriummonosulfids (Podreschetnikow) 1329. — Best. von K u. Na in Silicaten (Thomsen) 1575.

Barium. Trennung von Ba u. Sr (Kahan) 765. — Wertbest. von BaO_2 (Chwala) 1853. — Nachweis von Ba in Sr-Salzen (Caron u. Raquet) 1964.

Magnesium. Titrimetr. Best. des Mg

(Rosenthaler) 170. — Best. von Mg (Repiton) 1329. — Best. von Mg in Magnesiten (Mayrhofer) 1353.

Aluminium. Der nach Verflüchtigung der abgeschiedenen SiO_2 mit HF u. H_2SO_4 verbleibende Rückstand (Bloor) 170. — Best. von Al in Mineralien (Hinrichsen) 2205.

Chrom. Volumetr. Best. von Cr (Gregory u. Mc Callum) 295.

Eisen. Fällung von Fe mit Ammoniak in Ggw. von Weinsäure (Strecker) 412. — Leitmethoden zur Best. von Si etc. im Roheisen (Dillner) 672. — Analyse von Gußeisen (Grünwald) 673; (Schneider) 2060. — Best. v. Eisenoxydul in Gesteinsanalysen (Mauzelius) 765. — Volumetr. Best. von Fe (Muir) 889. — Colorimetr. Best. kleiner Fe-Mengen in Cu-Legierungen (Gregory) 889. — Maßanalyt. Verwendung des Natriumhydrosulfits (Bollenbach) 1210. — Trennung des Fe vom In (Mathers) 1255. — Best. von Ferroeisen (Knight) 1424. — Best. von C in Gußeisen etc. (de Koninck u. v. Winiwarter) 1647. — Trennung von Fe u. Mn (Moore u. Miller) 1795. — Einfluß fremder Metalle auf die Eisentitration (Kinder) 1854. — Best. des Fe im Ferrum reductum (Frerichs) 1854. — Best. von Fe mit $KMnO_4$ nach der Reduktion mit Titansesquisulfat (Newton) 2206.

Zink. Elektrochem. Nachw. kleiner Zn-Mengen (Neumann) 296. — Best. kleiner Mengen von Zn (Bertrand u. Javillier) 296. 1089. — Schnelle elektroanalyt. Best. von Zn (Frary) 485. 1211. — Volumetr. Best. von Zn (Hassreidter) 556; (Keen) 1330. — Elektrolyt. Fällung von Zn (Price) 1329. — Einw. von H_2S auf alkal. Lsgg. von Zinksalzen (Mc Cay) 1795. — Techn. Analyse von Zinkmineralien (Truchot) 2205.

Thorium. Trennung des Th, Ti u. Zr von Fe (Dittrich und Freund) 298.

Mangan. Volhardsche Manganbest. (Mayer) 65. — Best. von Mn (Duyk) 297. — Best. von Mn in Trinkwässern (Ernyei) 556. — Verwend. von Ammoniumpersulfat zur Mn-Trennung in saurer Lsg. (Gottschalk) 1575. — Volumetr. Best. von Mn in Gußeisen u. Stahl (Raymond) 1647.

Kobalt u. Nickel. Best. des Ni in Ggw. von Co, Fe und Mn (Pozzi-Escot) 673. — Volumetr. Best. von Ni (Cantoni u. Rosenstein) 765. — Nachw. von Ni als Nickelammoniumdoppelmolybdat (Pozzi-Escot) 890. — Trennung von Co u. Ni (Pozzi-Escot) 1089. — Elektroanalyt. Trennung von Ni u. Zn (Foerster und Treadwell jun.) 1089. — Nachw. von Ni (Großmann u. Schück) 1089. — Elektrolyt. Trennung von Ni u. Zn (Fischer) 1330. — Best. des Ni im Nickelstahl (Brunck) 1424. — Nachweis des Ni in Erzen u. Nickelstahl (Großmann) 1740. — Elektrolyt. Best. des Ni und seine Trennung von Cu (Thiel) 1906.

Blei. Prüfung der Mennige (Partheil) 412 1331; (Sacher) 673; (Piesczek) 766. — Best. von Pb als Bleisulfid (Koch) 1090. — Trockene Best. von Pb u. Ag in Erzen (Loevy) 1211. — Best. von Pb, Cu und Ag in organ. Lösungsmitteln (Rindl u. Simonis) 1490. — Techn. Best. von Pb in Erzen etc. (Low) 1796. — Vergleich zweier Proben für Mennige (Dunlap) 1796.

Quecksilber. Best. des Hg durch Reduktion des $HgCl_2$ (Kolb u. Feldhofen) 65. — Best. von weißem Quecksilberpräcipitat (Rupp u. Lehmann) 412. — Nachw. kleiner Mengen Quecksilberchlorid (Kof u. Haehn) 412. — Wertbest. von Sublimat in Pastillen (Saporetti) 682. — Volumetr. Best. von Hg in Mineralien (Muller) 766. — Best. des $HgCl_2$ in Pastillen (Rimini) 1797. — Best. von Hg-Dampf in der Luft (Ménière) 1949.

Silber. Elektrolyt. Trennung von Ag u. Cu (Gillett) 1424. — Trennung von AgCl u. AgJ (Baubigny) 1424.

Kupfer. Colorimetrische Studie über Cu (Milbauer u. Stanĕk) 170. — Colorimetr. Vergleich der Cu- u. Ni-Salzlsgg. Prüfung der Praseo- und Neodymsalze in Borax- u. Phosphorsalzperlen (Milbauer) 171. — Elektrolyt. Best. kleiner Mengen Cu (Free) 1425. — Einfluß der Temp. auf die elektrolyt. Fällung von Cu aus salpetersaurer Lsg. (Withrow) 1491.

Wismut. Volumetr. Best. des Bi (Ehrenfeld) 171. — Best. von kleinen Mengen Bi (Rowell) 1212. — Elektrolyt. Best. von Bi (Metzger u. Beans) 1797.

Wolfram. Trennung der Wolframsäure von der Phosphorsäure (v. Knorre) 890.

Molybdän. Farbrk. von Mo (Bettel) 766.

Titan. Gleichzeitige Abscheidung von Ti u. Zr bei Ggw. von Fe (Dittrich u. Freund) 297. — Trennung von Ti und Zr (Dittrich u. Freund) 298. — Trennung von Ti und Th mit Ammoniumsalicylat (Dittrich und Freund) 298. — Volumetr. Best. von Ti (Newton) 1091.

Vanadin. Best. von Vanadin- u. Molybdänsäure nebeneinander (Edgar) 2206.

Zinn. Volumetr. Best. von Sn mit Kaliumdichromat (Reynolds) 767. — Nach-

weis der Metalle der zweiten Gruppe ohne H_2S und $(NH_4)_2S$ (Selvatici) 1491.
Gold. Nachweis von Ag, Au und Pb-Metallen durch die Phosphorsalzperle (Donau) 1575.

Rhutenium.

Nachweis von Rhuthenium in Platinlegierungen (Orlow) 674.

Anorgan. techn. Produkte.

Analyse von künstl. Düngemitteln 891. — Feuerfester Ton (Page u. Rees) 1212.

Analyse organ. Verbindungen.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Farbrkk. von organ. SS. mit Phenolen (Fenton u. Barr) 1425. — Farbenrkk. in der Biochemie (Steensma) 1491. — Unterscheidung von Präpp. aus Blättern von solchen, aus Wurzeln etc. (Richaud u. Bidot) 1576.
Analyse pflanzl. Stoffe (Albahary) 1425.
Best. von W. in Nahrungsmitteln etc. (Thörner) 767.
Best. der Verseifungszahl (Siegfeld) 674; (Mastbaum) 1740; (Rusting) 1992. — Haltbare alkoh. KOH (Zetzsche) 1213. — Herst. u. Aufbewahrung von alkoh. KOH (Scholl) 1648. — Wijssche Lsg. (Ingle) 2060.
Analyse organ. Gemische mit Refraktometer (Beythien u. Hennicke) 298.
Alkohole. Alkoholtabellen (Lyons) 486. — Farbenrk. auf Cholesterin durch Oxydation (Lifschütz) 891. — Rkk. für Cholesterin u. Oxycholesterin (Golodetz) 1213. — Best. von Methoxy- u. Methylimidgruppen (Kirpal) 1648. — Best. von A. in kons. Salpetrigsäureäthern (Pearson) 1798.
Schwefel- u. Stickstoffverbb. der Alkyle. Best. des Allylsenföls (Kuntze) 1091. — Nachw. der Methylamine neben Ammoniak (Tsalapatani) 299.
Aldehyde u. Ketone. p-Nitrophenylhydrazin zur Erkennung von aliphat. Aldehyden u. Ketonen (Dakin) 1259. — Formoltitrierung in stark farbigen Fll. (Sörensen u. Jessen-Hansen) 1213. — Farbenrk. für Formaldehyd u. Benzoylsuperoxyd (Golodetz) 1331. — Titrierung von Chloralhydrat (Garnier) 1492. — Best. von Aceton (Heikel) 674.
Säuren. Best. der Milchsäure in milchsauren Salzen (Paessler) 66. — Milchsäurebest. in Most u. Zucker haltenden Fll. (Legler) 299. — Nachw. von Weinsäure in Apfelweinen (Le Roy) 675. — Best. von Weinsäure in Weinhefe etc. (Chem. Fabrik, vorm. Goldenberg, Geromont & Co.) 891. — Best. der Bernsteinsäure u. Weinsäure in Gemischen (Makowka) 2207. — Best. des Cholins (Stanĕk) 892. — Best. der Benzoesäure in Saucen, Früchten und Zider (Reed) 413. — Benzoe-, bezw. Zimtsäure in Nahrungsmittelanalysen (Scoville) 413.
Derivate der Kohlensäure. Best. von CO in Luft (Morgan u. Mc Whorter) 171. 556. — Totalanalyse des Quecksilbercyanids (Rupp u. Lehmann) 413. — Nachweis von Rhodanwasserstoffsäure mit Hg_2Cl_2 (Pollacci) 1576. — Best. von CS_2 in Bzl. (Bay) 1213. — Best. von CS_2 in einem Gemisch von Bzl. u. CS_2 (Harding u. Doran) 1092. — Verbleiben u. Eliminierung von HCN (de Dominicis) 675.
Benzol. Best. von Bzl. im Leuchtgas (Dennis u. Mc Carthy) 1331. — Nachweis u. Best. kleiner Mengen Bzl. in Spiritus (Holde u. Winterfeld) 1492.
Phenole u. Phenoläther. Kresol u. Kresolseife (Eger) 405. — Cresolum crudum (Herzog) 546. 1214. — Kresolpräparate zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten (Kelhofer) 767. — Best. des m-Kresols in Kresolgemischen (Raschig) 978. — Best. der Pikrinsäure (Busch u. Blume) 988. — Jodzahl der Phenole (Wake u. Ingle) 2060. — Best. der Phenolhydroxylgruppen (Herzog und Hancu) 1265. — Eisenchloridrk. des Phenols u. die Chlorkalkrk. des Anilins (Raschig) 675. — Best. von Phenolen in Gaswasser (Skirrow) 1092. — Phenolsulfosäuren u. ihre Salze (Hübener) 2207. — Wertbest. der Pikrinsäure (Utz) 1093.
Naphthalin. Best. von Naphthalin in Kohlengas und erschöpftem Eisenoxyd (Gair) 768.
Eiweißkörper. Best. von Gliadin (Mathewson) 988. — Unterscheidung von Pflanzeneiweißarten mit spezif. Sera (Gasis) 988. — Rk. des Eiweißes (Bardach) 892. — Best. von W. in Eiweißkörpern (Benedict u. Manning) 1214. — Farbenrk. des Histidins (Knoop) 2208.
Kohlehydrate. Clergetformel (Graeger) 172. — Best. von W. in Zuckerfabrikprodd. (Main) 180. — Best. der festen Stoffe in Säften, Abkochungen u. Sirupen mittels des Refraktometers (Prinsen-Geerligs u. Van West) 300. — Normalgewicht oder -gefäß (Rousset) 300; (Pellet) 677. — Analyse der Rohrohrzucker (Pellet) 300.

— Nachw. der Zuckerarten u. Glucoside in Pflanzen der Familie der Taxineen (Lefebvre) 396. — Polarimetr. Best. des Stärkegehaltes (Ewers) 556. 2061. — Best. des Stärkestoffes in Handelsstärken etc. (Parow u. Neumann) 557. — Saure Kupferacetatlsg. zur Unterscheidung von Glucose, Maltose, Lactose u. Saccharose (Hinkel u. Sherman) 677. — Best. von Zucker in der Rübe u. die linksdrehenden Stoffe (Weisberg) 677. — Best. von Stärke in Kartoffeln (Pellet u. Métillon) 898. — Best. des Zuckers in der Zuckerrübe. Rationelle Digestion (Weisberg) 898. — Clergetmethode (Koydl) 898. — Colorimetr. Best. der Molekulargröße von Kohlehydraten (Wacker) 989. — Prüfung von Saccharum lactis (Anselmino) 990. — Best. des Stärkegehaltes in Gersten durch Polarisation (Wenglein) 1094. — Polarimetr. Best. von Rohrzucker (Watts u. Tempany) 1094. — Best. der Stärke in Getreidearten u. im Mais (Frank-Kamenetzky) 1332. — Best. von Milchzucker (Guérin) 1427. — Bewertung des Rohzuckers (Politzer) 1492. — Best. der Trockensubstanz in Säften u. Füllmassen mittels des Refraktometers (Lange) 1493. — Analyse des Glykogens mit Hilfe der Invertierung durch SS. (Grebe) 1493. — Fällung des Glykogens (Pflüger) 1493. — Volumetr. Best. reduzier. Zucker mit Fehlingscher Lsg. (Watts und Tempany) 1576. — Zuckerbest. (Schaumann) 1577. — Zuckerbest. durch Reduktion des Traubenzuckers (Kinoshita) 1741. — Nachweis von Lävulose in Ggw. anderer natürlicher Zuckerarten (Pieraerts) 1854. — Fehlerquellen bei der Best. des Zuckergehaltes der Rüben (Zscheye) 2208. — Alkalitätsbest. auf elektrochem. Wege (Lange) 2208.

Alkaloide. Nachweis von Strychnin bei Vergiftungen (Welborn) 67. — Best. von Morphin in Leichenteilen (Van Rijn) 174. — Extr. Hydrastis fluidum (Heyl) 804; (Van der Haar) 808. — Wertbest. galvanischer Präparate; Wertbest. des Extr. fluid. Hydrastidis (Kollo) 489. — Ekgoninbest. in Javacoca (de Jong) 559. — Alkaloidbestimmungsmethoden (Kippenberger) 681. 1215; (Rammstedt) 681. — Best. der Alkaloide in Javacoca (de Jons) 746; (Greshoff) 1938. — Maßanalyt. Best. der Alkaloide (Linde) 992. 1801. — Alkaloidbest. (Puckner) 992. — Chinindisulfat (Biginelli) 1499. — Best. des Gesamtalkaloidgehaltes der Cocablätter (de Jong) 1743. — Der überlebende Uterus als Testobjekt für die Wertigkeit der Mutterkornpräparate (Kehrer) 2210. — Rkk. von Tropacocain (Reichard) 2210.

Farbstoffe. Löslichkeiten u. Extraktionswerte der Nahrungsmittelfarbstoffe (Gudeman) 174. — Indigoblau etc. auf Baumwollfaser (Nothnagel u. Vive) 1993. — Volumetr. Best. von Farbstoffen (Pelet u. Garuti) 808. — Analyse von Indigo (Gaunt etc.) 487. — Best. von Indigo in Pflanzen (Bergtheil u. Briggs) 487. — Erythrosin (Jean) 559. — Verbrennung von Blutfarbstoffderivv. nach Dennstedt (Zaleski) 1060. — Wertbest. von Farben mit 3 verstellbaren durchsichtigen Platten (Kallab) 1122*. — Nachw. der Farbstoffe auf der pflanzl. Faser (Green etc.) 1335; des Gallenfarbstoffs (Steensma) 1499. — Wirkungswert des Indigotins gegen $KMnO_4$ (Miller u. Smirnow) 2062.

Gerbstoffe. Gerbstoffanalyse u. Gerbstoffextrakte (Roser) 174. — Best. der in Äscher- u. Gerbebrühen gel. Hautsubstanz (Earp) 174. — Titrierung von Tannin mit J (Jean) 804. — Filtration der Gerbstofflsgg. (Reed) 804. — Gerbstoffanalyse (Schorlemmer u. Sichling) 804. — Feuchtigkeit in Dégras und Moellon (Alden) 804. — Filterglockenmethode u. Schüttelmethode bei Gerbstoffen (Roser) 492. — Analyse von Gerbstoffen. Säuregehalt von Gerbbrühen (Bennett u. Wilkinson) 559. — Analyse von Eichenholzextrakt (Jedlička) 560. — Gerbstoffanalyse (Parker) 773. — Best. des W. im Degras (Fahrion) 774. — Jodometr. Best. von Gerb- u. Gallussäure (Hinrichsen u. Kedesdy) 990. — Nachw. von Gerb- u. Gallussäure mit Molybdänsäurelsg. (Kedesdy) 991. — Analyse von Gerbstoffen (Procter) 991. — Gerbstoffanalyse (Thuau) 1335. — Best. des Wassergehalts von Häuten u. Fellen (Nicolardot) 1433. — Fasertonerde (Wislicenus) 1580. — Gerbstoffe (Cavazza) 1648. — Gerbstoff best. (Metzger) 1649. — Hautpulver für Gerbstoffanalyse (Bennett) 1649. — Gelatine-Kochsalzprobe auf Gerbstoff (Reed) 1650. — Säuregehalt des Hautpulvers (Small) 1744. — Verwendung des Zeissschen Eintauchrefraktometers für die Gerbstoffanalyse (Zwick) 1951.

Mineral- u. Erdöle. Unters. v. Mineralölen (Singer) 492. — Einw. von Dimethylsulfat auf die Öle der aromat. u. aliphat. Reihe (Harrison u. Perkin) 642. — Rk. der Mineralöle (Schulz) 1581. — Best. v. Asphalt in Mineralölen (Lecocq) 1650.

Ätherische Öle und Harze. Phloroglucin-HCl-Rk. (Kobert) 175. — Farbenrkk. der Harzessenz (Grimaldi) 175. — Terpentinöl u. Ersatz (Herzfeld) 305. — Best. von Cineol in Eucalyptus- und Cajeputölen (Bennett) 490. — Best. v. Cineol in Eucalyptusölen (Wiegand u. Lehmann) 682. — Verfälschtes Citronenöl (Parry) 992. — Sandelholzöl (Dohme u. Engelhardt) 992. — Best. der Aldehyde mit dem Spektroskop (Bruylants) 1097. — Lavendelöle (Jeancard u. Satie) 1427. — Best. von Citral in Lemongrasöl (Bloch) 1500. — Best. von Petroleum-Naphtha in Terpentin (Frey) 1581. — Fällungsmethode für die Best. v. Ölen in Würzextrakten u. pharmazeut. Präparaten (Howard) 1801. — Wertbest. des vulkanisierten Kautschuks (Budde) 175. — Best. des Kautschukgehalts in vulkanisierten Kautschukmischungen (Axelrod) 176. — Gummiwaren (Boes) 417. 774. — Segurabalsam (Utz) 417. — Kautschuk (Fendler und Kuhn) 490. — Regenerate (Last) 491. — Kautschukunterss. (Kühl) 491. — Best. des Kautschuks als Tetrabromid (Budde) 774; Rohkautschuk (Spence) 744. — Nachw. von Gurjunbalsam im Copaivabalsam (Vanderkleed) 1097. — Wertbemessung v. Rohkautschuk (Beadle u. Stevens) 2062.

Fette und fette Öle. Best. von fettartigen Bestandteilen in nichtfl. Stoffen (Van Rijn) 558. — Belliersche Rk.; Haselnußöl; Erhitztes Baumwollsamenöl (Soltsien) 770. — Anw. der Renardschen Probe zum Nachweis von Erdnußöl auf feste Fette (Smith) 680. — Best. des Fettes u. der unverseifbaren Substanzen in tierischem Material (Kumagawa u. Suto) 1494. — Best. des Fettes etc. im tierischen Material (Berntrop) 2210. — Nachw. von Cocosfett (Wauters) 802. — Sauerstoffäquivalent v Cocosfett (Hodgson) 416. — Refraktion u. Jodzahl bei Schweinefett etc. (Halfpaap) 772. — Cocosfett (Rivals) 1495. — Nachw. von Talg u. Schmalz nebeneinander (Soltsien) 1907. — Best. der unverseifbaren Bestandteile im Knochenfett (Schicht jr. u. Halpern) 1908. — Kältebeständigkeit des Klauenöls (Becker) 66. — Rohprotein in Cocosölen (Freundlich) 416. — Cocosfett u. Sesamölrkk. (Soltsien) 417. — Rk. auf Bauwollsamenöl (Sprinkmeyer) 773. — Ranzidität u. Baudouinsche Sesamölrk. (Kreis) 896. — Prüfung von Spermöl u. Walrat (Dunlop) 1095. — Baudouinsche Rk. (Utz) 1908. — Nachw. v. Saccharin in fetten Ölen (Bianchi u. Di Nola) 1950.

Butter und Margarine. Butterunters. (Funke & Co.) 301. — Reine oder verfälschte Butter (Vieth) 301. — Schwankung der Reichert-Meißlschen Zahl der Butter (Paraschtschuk) 302. — Reinheit des Butterfettes (Lührig u. Hepner) 415. — Butterkonstante (Hodgson) 416. — Polenskezahl (Kühn) 558; (Fritzsche) 1334. — Best. des W.-Gehalts der Butter (Faber) 680. — Caprylsäurebest. im Butterfett (Dons) 771. — Refraktion nichtflüchtiger Butterfettsäuren (Dons) 771. — Silberzahl zur Beurteilung von Butterfett (Matthes u. Streitberger) 771. — Prüfung der Margarine auf Sesamöl (Sprinkmeyer) 773. — Refraktion des Butterfetts und seiner nichtflüchtigen Fettsäuren (Breen) 771. — Nachw. v. Cocosnußöl in Butter (Hodgson) 1334. — Best. von Cocosöl in Butter (Ross u. Race) 1494. — Polenskesche Zahl u. Arbeitsweise (Arnold) 1578. — Best. v. Cocosfett in Butter (Thompson und Tankard) 1648. — Silberzahlmethode (Barthel) 1950. — Unters. v. Butter u. anderen Speisefetten (Grimmer) 1992.

Seifen u. Kerzen. Kernseifenanalyse; gebundenes Natriumoxyd u. Fettsäurehydrat (Sachs) 178. — Seifenanalysator (Stiepel) 1429.

Handelsstearine (Graefe) 178. — Best. des E. des Handelsparaffins (Kissling) 1429; (Shukow) 1909.

Milch. Fettbest. in entrahmter Milch (Lezé) 172. — Best. der D. des Milchserums (Schoorl u. Con) 172. — Milchanalysen (Wauters) 300. — Best. von Formaldehyd in Milch (Friese) 301. — Milchleukozytenprobe (Trommsdorff) 415. — Nachw. von Wasserzusatz zu Milch durch die Gefrierpunktsbest. (Fischer) 679. — Sal-Methode u. Acidbutyrometrie (Pflugradt) 679. — Wert der D. der Trockensubstanz der Milch bei Feststellung von Milchfälschungen (Teichert) 679. — Fettbest. in Milch u. Molkereiprodd. (Gerber's Co.) 695*. — Acidität der Milch etc. (Henkel) 893. — Unterscheidung roher von gekochter Milch (Hesse) 895. — Milchfettbest. (Sidersky) 896. — Best. des Milchzuckers in Milch (Carrez) 896. — Erkennung von H_2O_2 in Milch (Feder) 1334. — Casein in Kuhmilch (Hart) 1428. — Konservierung der Milchproben (Windisch) 1428. — Best. von Kaliumdichromat in Milch (Gouère) 1428. — Fettbest. im Rahm (Hammerschmidt) 1577. — Reduktaseprobe zur Beurteilung d. Milch (Barthel).

1741. — Milchdifferenzierung (Bauer) 1798. — Unterscheidung roher von gekochter Milch (Gaucher) 1906. — Kontrolle auf blaue Milch (Reiß) 2113. — Milchkontrolle (Bertin-Sans etc.) 2208. — Verdächtige Milchproben (Mathieu) 2209.

Käse. Margarinekäse (Koestler) 1429. — Lipometrie (Mühlbach) 2113.

Blut. Aloinrk. des Oxyhämoglobins (Bolland) 990. — Best. des Blutzuckers (Bang) 1214. — Guajacrk. (Carlson) 1992.

Fleisch und Fleischextrakte. Anw. der Kreatin- u. Kreatininmethode auf Fleisch etc. (Emmett u. Grindley) 769. — Fleischextrakt (Grieb) 1743. — Unters. von Fleisch 1799. — Nachw. von Pferdefleisch in Würsten etc. (Telle) 1906; (Behre) 2209. — Best. von Stärke in Wurstwaren etc. (Telle) 1907. — Best. von Benzoesäure in Saucen (La Wall u. Bradshaw) 2209. — Biologischer Nachw. von Pferdefleisch (Baier u. Reuchlin) 2209.

Enzyme. Pepsinbest. mit der Edestinprobe (Fuld u. Levison) 801. — Unters. käuflicher Labpräparate (Burr u. Berberich) 1578. — Best. des diastat. Ferments (Wohlgemuth) 1718.

Glucoside. Verfälschung des Santonins (Lucchini) 1096. — Arbutin (Lemaire) 1579. — Farbrkk. der giftigen Digitalisglucoside (Garnier) 2211.

Honig, Marmelade und Fruchtsäfte. Honigprüfung (Lehmann u. Stadlinger) 172; (Soltsien) 486. — Unterscheidung des Schleuderhonigs von dem durch Erhitzen gewonnenen (Utz) 769. — Honigprobe (Koebner) 893. — Best. des Aschengehalts etc. bei der Honiguntersuchung (Schwarz) 1741. — Nachw. von Kirschsaft in Himbeersaft (Jonscher) 769. — Beerensaft (Van West) 1741. — Marmeladen (Härtel) 1949.

Mehl und Teigwaren. Reis- u. Maismehl im Weizenmehl (Gastine) 300. — Marzipan (Härtel u. Hase) 414. — Best. von Trockensubstanz im Weizenkleber (Bremer) 487. — Eiermilchnudeln (Plükker) 557. — Wasserbest. im Mehl (Hoffmann) 678. — Polariskop. Methode zum Nachw. von Gliadin (Shaw) 679. — Nachw. von Reis im Getreidemehl (Peltrisot) 1095. — Zers. der Lecithin-Phosphorsäure bei der Aufbewahrung der Teigwaren (Matthes u. Hübner) 1333. — Unters. von Teigwaren auf Farbzusatz (Heiduschka u. Murschhauser) 1493. — Best. der Wasseraufnahmefähigkeit der Mehle (Hoffmann u. Ploetz) 1095. — Best. der Acidität von Brot etc. (Ferraro) 1992.

Kakao, Tee. Best. der Rohfaser; Trennung von Cellulose etc. (König) 678. — Puderkakao (Matthes) 1333. — Best. der Kakaorohfaser (Matthes) 1428. — Nachweis des Schalenzusatzes in Kakaopräparaten (Devin u. Strunk) 1855. — Teeunters. (Martenson) 487.

Branntwein. Analyse der Alkohole u. Branntweine (Rocques) 802. — Branntweine u. Spirituosen (Gardrat) 1496.

Wein. Wermutwein (Boes) 680. — Best. des Gerbstoffes in Weißweinen (Koebner) 680. — Best. von A. im Wein (Duboux u. Dutoit) 486. — Milchsäure im Wein (Paris) 773. — Verkaufswert von Weinen u. Gehalt an flüchtigen SS. (Mathieu) 897. — Esterbest. im Wein (Austerweil u. Pacottet) 897. — Polarimetr. Unters. der Rotweine (Guérin) 1096. — Wässerung des Weines (Blarez) 1096. — Best. der S. im Wein (Guérin) 1480. — Veränderungen der Extraktbestandteile bei der Best. des Weinextrakts (Roettgen) 1496. — Nachweis von Farbstoffen gerösteter Cichorien in Weißweinen (Popescu) 1497. — Abrastol (Vitali) 1579.

Essig. Extraktbest. im Essig (Windisch u. Schmidt) 1497.

Bier. Nachw. eines Zusatzes von Zuckerkouleur im Bier (Zetzsche) 1498.

Braumaterialien. Betriebshefe (Will) 802. — Best. des Vergärungsgrades von Brennereimaischen mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer (Wagner etc.) 1498. — Malzanalyse (Eckhardt) 1800. — Best. des Gerstenextraktes nach der Formalinmethode (Reichard u. Purucker) 1992.

Gewürze, Drogen, Samen. Pfeffer (Härtel u. Will) 66. — Best. der Farbstoffe in Safran (Kayser) 808. — Farbe für Butter u. Käse (Rosam) 487. — Erkennung echter Macis (Stoepel) 558. — Prüfung von schwarzem Pfeffer (Kraemer u. Sindall) 1096. — Unters. von Safran für milchwirtschaftliche Zwecke (Teichert) 1480. — Alkalinitätsbest. zur Erkennung von Gewürzfälschungen (Petkow) 1498. — Beurteilung von Zimt (Loock) 1498. — Gemahlener weißer Pfeffer (Spaeth) 1950. — Verfälschte schwarze Pfefferkörner (Ceccherelli) 1950. — Farbstoffnachweis in Senfmehlen u. Speisesenf (Merl) 2210. — Unterscheidung von Samen mit Präcipitinrkk. (Relander) 1335. — Trügerische Farbenrk. (Merl) 2210.

Harn. Digerieren von Harn bei der N-Best. nach Kjeldahl (Hawk) 178. — Best. der Pentosen im Harn (Jolles) 559.

— Best. von Cystin im Harn (Gaskell) 681. — Erkennung der reduzierenden Substanzen im Harn (Reichardt) 681. — Unters. des Harns (Utz) 1214. — Best. von Kreatin u. Kreatinin (Benedict u. Myers) 1335. — Ferrocyankalium u. Zinkacetat als Klärungsmittel von Harn 1499. — Die Rkk. der acetolösl. Albumine zeigender Harn (Mascré) 1579. — Best. des Farbstoffs des Harns (Browiński u. Dombrowski) 1856. — Hämapheinrk. des Harns (Dufau) 1950. — Gallenfarbstoffrkk. im Harne (Schippers) 1951. — Best. von Eiweiß im Harn (Van der Harst) 2114. — Best. des Ammoniaks im Harn (Malfatti) 2114.

Faeces. Blutanalyse der Faeces (Citron) 1214. — Best. von Glykokoll im menschl. Kot (v. Oefele) 1431. — Best. des Fettes der Faeces etc. (Inaba) 1494. — Indolbest. im Kot (v. Moraczewski) 1743. — Unters. des Kotes auf N-Gehalt (Stutzer, Merres u. Seidler) 1951.

Arzneimittel etc. Prüfung u. Best. von Arzneimitteln (Lami) 305. — Xeroformverbandstoffe (Mannich u. Herzog) 898. — Physiolog. Prüfung der Digitalisblätter (Focke) 1335. — Best. des Fe in Extrakt. u. Tinct. malat. ferri (Fernau) 1336; (Blau) 1581. — Lycopodium (W.) 1431. — Unters. von Liquor picis carbonis (Gardner) 1581. — Einstellung von Digitalispräparaten (Reed) 1801. — Kreolseifenlagg. (Deiter) 1994.

Faserstoffe. Charakterisierung mercerisierter Baumwolle (Hübner) 1097. — Best. des Bleichgrades (Schwalbe) 1215. — Unterschied der Flachs- u. Hanffaser (Hanausek) 1744. — Unterscheidung harter u. weicher Kammgarne (Hartig) 2114.

Papier. Mikroskop. Prüfung des Papiers (Collin) 178. — Einfluß höherer Wärmegrade auf die Festigkeitseigenschaften von Pergamentpapier etc. (Bartsch) 992. — Best. des Trockengehaltes von Cellulosematerialien (Schwalbe) 1336. — Neutralis. Pergamentpapiere (Bartsch) 1337.

Sprengstoffe. Nitroglycerin (Lemaître) 1337. — Verfälschung von Schießbaumbaumwolle mit $HgCl_2$; dessen Nachweis (Moir) 1650.

Leuchtgas. Best. von CS_2 in Leuchtgas (Harding u. Doran) 1092.

Verschiedenes. Handelsfaktisse (Höhn) 177. — Analyse von Gefrorenem (Howard) 177. — Abziehbilder (Schlegel) 560. — Haltbarkeit von Eisengallustinten (Hinrichsen u. Kedesdy) 1336. — Best. der organ. flüchtigen SS. des Tabaks (Tóth) 1337. — Best. von CO im Tabaksrauch (Marcelet) 2113; (Tóth) 2212.

Über Nahrungsmittelanalyse siehe auch: Hygiene und Nahrungsmittelchemie S. XLI.

Toxikologische, gerichtliche und klinische Analyse.

Gerbsäure bei toxikolog. Unters. (Biginelli) 418. — Prüfung des Eiters mit Millons Reagens (Dreyer) 1650.

XIII. Technische Chemie und Patente.*)

Technische Chemie (Witt) 419.

Klären u. Entfärben von Fll. (Macherski u. Koperski) 184*. — Lösen und Ausscheiden von Gas in Fll. (Stroh) 311*. — Extraktion von Materialien mit flüchtigen Lösungsmitteln (Stadler) 311*. — Mischen von Fll. u. Gasen (Winand) 312*. — Ausführung von chem. Rkk. durch tangentiales Einblasen eines die Rk. auslösenden Gasstromes (Soc. an. métallurg., Proc. de Laval) 312*. — Beseit. von Nebeln in der Technik (Ostwald) 1104*.

Apparate.

Induktionsofen nach Röchling-Rodenhauser (Wedding) 69. — Legierungen zum Ersatz von Ni (Nya Ackumul.-Aktiebolaget Jungner) 79*. — Strahlungsofen für metallurg. Zwecke etc. (Birkeland u. Eyde) 81*. — Elektr. Schmelzofen (Hartenstein) 81*. — Akkumulatoren u. ihre Elektrolyten (Vicarey) 173. 419. — Schraubenfilter (Bruns) 306. 775. — Hygien. Beurteilung der Pasteurisierapp. des Molkereigewerbes (Weigmann) 306.

*) *Patente* siehe auch unter Apparate und unter den einzelnen Verbb. der Anorganischen und der Organischen Chemie.

— Gasolingasanlage (Samter) 492. — Konzentrierung von wss. Fll. (Spieß u. Chatelan) 561. — Kältemaschine (Audiffren u. Singrun) 683. — Glasproben für aräometr. Zwecke (Fischer) 683. — Erhöhung der Kapazität von Kittelektroden (Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner) 687*. — Flüssigkeitswäge- und Meßapp. (Hampl) 693*. — Dampfverbrauch u. Bodenzahl der kontinuierlichen A.-Destillierapp. (Hausbrand) 775. — Natursteinfilter (Wentzki) 775. — Kolonnenapp. zur Ausführung von Dest. etc. (Kubierschky) 903*. — Füllkörper für Reaktionstürme (Kußmaul) 904*. — Abscheidung von festen oder fl. Körpern aus Gasen etc. (Peter) 904*. — Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 905*. — Baukörper von geringem Wärmeleitungsvermögen (Steger) 898. — Trocknung von fl. Substanzen (Kunick) 898. — Ansatz in den Kesselröhren einer Lokomotive (Walton) 993. — Glüh- u. Härteöfen (Cohn) 993. — Gascalorimeter (Beasley) 993. — Salzsäure-Tourills u. Schleuderapp. zum Reinigen gasförmiger HCl (Cellarius) 993. — PbO_2 Überzüge auf Elektrodenkohle (Konsort. f. elektrochem. Ind.) 1105*. — Elektrode f. Bogenlampen (Allgem. Elektrizitätsges.) 1006*. — Kondensationsturm (Niedenführ) 1108*. — Elektrolysiertrommel (Sackur) 1123*. — Hahn aus Glas, Ton etc. (Loibel) 1123*; 1235*. — Gefäßofen zum Rösten von Zinkblende etc. (Petersen) 1350*. — Chromeisenstein als feuerfestes Material (Simonis) 1431. — Induktionsöfen zur Stahlerzeug. (Grönwall) 1500. — Rektifikations- u. Destillationsapp. (Hildebrandt) 1502*. — Säurebeständige Gefäße, App. u. Elektroden (de Haën, Chem. Fabr. List) 1588*. — Elektrode für Primär- oder Sekundärelemente (Fabrik elektr. Zünder) 1591*. — Elektr. Schmelzofen für Metalle (Gin) 1592*. — Aluminiumelektrolytkondensator (de Modzelewski und Moscicki) 1592*. — Auskrystallisieren gesättigter Lsgg. (Gerhardt) 1654*. — Vorrichtung, Fll. u. Gase etc. in Wechselwrkg. treten zu lassen (Theisen) 1747*. — Elektr. Widerstandskörper aus einem Gemisch aus guten u. schlechten Leitern (Fabrik elektr. Zünder) 1750*. — Behälter zum Aufbewahren verflüssigter Gase (Winand) 1747*. — Elektr. Dreiphasenstromofen (Soc. ital. dei forni elettrici u. Paoloni) 1751*. — Elektr. Reduktions- u. Schmelzofen (Schatzmann) 1751*. — Kupolofen (Schiel) 2062. — Kolonnenapp. (Kubierschky) 2115.

Technologie des Wassers.

Breslauer Grundwasserversorgung (Woy) 68. — Abwässer (Schreib) 68. — Ozonisierung des W. (Courmont u. Lacomme) 68. — Magdeburger Wasserverhältnisse (Wendel) 68. — Enteisenung von Grundwasser (Darapsky) 561. — Selbsttätige chem. Unterss. (Steinmüller) 694*. — Selbsttätige Regulierung des Chemikalienzusatzes (Steinmüller & Co.) 783*. — Enteisenung von W. (Desenisz & Jacobi) 783*. — Reinigung von W. (Rakowski) 898. — Chemie des W. (Goldberg) 1098. — Kesselspeisewasser und seine Reinigung (Aufhäuser) 1098. — Enteisenung u. Wiedervereisenung des W. (Oesten) 1432. — Best. der Leitfähigkeit als Kontrolle einer Wasserversorgungsanlage (Poda) 1909. — siehe auch: Hygiene u. Nahrungsmittelchemie, S. XLI.

Technologie der Abwässer.

Flußverunreinigung durch Abwässer einer Zellstoffabrik (Luerssen) 69. — Abwasserreinigung (Widmaier) 179. — Schlammverzehrung in der Faulkammer (Favre) 419. — Entgiftung von Abwässern (Chem. Fabr. Flörsheim) 784*. — Tone als semipermeable Wände u. Mittel zur Klärung von Fabrik- u. Abwässern (Rohland) 899. — Reinigung der Abwässer mit Torf (Müntz u. Lainé) 1099. — Reinigung von Färbereiabwässern (Preibisch) 1124*. — Reinigung der Wasch- und Abwässer von Getreidemühlen (Jentsch) 1124*. — Biolog. Reinigung von Abwässern mittels Oxydationskörpern (Vogelsang) 1352*. — Klärprobe bei Sielwässern etc. (Fowler etc.) 1581. — Reinigung von Abwässern, besonders Molkereiabwässern (Harm) 1819*. — Kolloide bei der Reinigung von Abwässern (Johnston) 1952. — Wert von Faulbecken in Kläranlagen für Sielwässer (Thompson) 2062. — Zers. u. Nitrifikation von Kanalwasser in alkal. Lsgg. und dest. W. (Purvis u. Courtauld) 2063. — Biolog. Abwasserreinigung (Lübbert) 2212.

Komprimierte Gase, Bomben etc.

Verflüssigung von Gasen (Claude) 566*. — Dest. der NH_3-Lsg. bei Absorptionskühlmaschinen (Senssenbrenner) 1227*. — Tiefkühlung mit Verflüssigung von Gasen

(Hildebrandt) 1958*. — Fl. Luft u. ihre Verwendung (Suess) 1952.

Metalloide.

Getrennte Gewinnung von O und N aus Luft (Weilnböck) 906*. — In ruhiger Weise O entwickelndes Präparat aus Alkalisuperoxyd (Foersterling u. Philipp) 907*. — Aktiven O enthaltendes Prod. (Jaubert) 907*. — Darst. von O etc. aus Chloraten oder Perchloraten (Jaubert) 909*. — Ozonisierung von O etc. (Allgemeine Elektrizitätsges.) 1219*. — Ozonreiche Luft (Krauß u. Dreiß) 1594*. — Darst. von O u. H durch Elektrolyse (Aigner) 2068*. — Ozonanlage (Kintner) 908*.

Perhydratbasen u. ihre Salze (Wolffenstein) 1342*. — Haltbarmachen von H_2O_2-Lagg. (Arndts) 1342*. — Darst. von H_2O_2 (Konsort. f. elektrochem. Ind.) 1434*. — Haltbarmachen von H_2O_2 (Queisser) 1438*.

Darst. von schwefliger S. durch Verbrennen von S (Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering) 314*. — Gewinnung von geschmolzenem S und Schwefelblüte (Walter) 315*. — Gleichzeitige Gewinnung von S beim Rösten von Schwefelmineral (Walter) 316*. — Fein verteilter S (Köhler) 316*. — Pulveriges, wasserfreies, unterschwefligsaures Na (Ver. Chem. Fabriken in Mannheim) 910*. — Schwefelofen (Clayton) 1107*. — Darst. von S aus SO_2 mittels CO (Soc. anonyme métallurg., Proc. de Laval) 1343*. — Ofen zum Verbrennen oder Schmelzen von S etc. (Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik u. Eisengießerei) 1343*. — Haltbare, für Bunt- u. Weißätzzwecke geeignete Hydrosulfitpräparate (Ges. f. Chem. Ind. in Basel) 185*. 1813*.

Bleikammer (Fromont) 314*. — Konzentrieren von H_2SO_4 (Gaillard) 315*. — Best. der Oxyde des N. Bleikammerprozeß (Lunge u. Berl) 492. 493; (Raschig) 493. — Zweiteilung der Gloverfunktionen (Schmidl) 776; (Neumann) 2213. — Reinigung der Kiesofengase von Cl (Ges. d. Tentelewchen chem. Fabr.) 908*. — Schwefeltrioxyd (Frank) 909*. — Mineralsäuren u. Chlorkalk (Reusch) 1215. — Schwefelsäure (Bender) 1218*. — Verwendung sizilianischer Schwefelerze zur Darst. von H_2SO_4 (Oddo) 1582; (Bruhn) 2212. — Einbauen von Reaktionsplatten in Reaktionstürme (Niedenführ) 1587*. — Eisenoxydkontaktprozeß (Keppeler) 1856.

Deaconprozeß (Dieffenbach) 1810*. — Verarbeitung von $CaCl_2$ auf HCl u. CaF_2 (Schollmeyer) 314*. — Salzsäure (Roberts) 1107*.

Verflüssigen von Bromdampf (Sauerbrey u. Wünsche) 1219*.

Industrielle Darst. der Alkalinitrite (Pelet u. Corni) 306. — Konzentration von HNO_3 (Wolffenstein u. Boeters) 315*. — Stickstoffsauerstoffverbb. (Bender) 316*. — Darst. von HNO_3 oder Stickstoffoxyd aus Luft (Salpetersäure-Ind.-Ges.) 316*. — Hydrazin (Raschig) 427*. 1957*. — Zerlegung von Luft in N u. O (Lévy) 566*. — Herbeiführung endothermischer Gasrkk. (Salpetersäure-Ind.-Ges.) 905*. — Ausführung von Gasrkk. (Hauck) 906*. — N-O-Verbb. (Westdeutsche Thomasphosphat-Werke) 908*. — Reine HNO_3 (Salpetersäure-Ind.-Ges.) 1220*. — Luftverflüssig. u. Gastrennung (Mewes) 1227*. — Darst. von Nitriden aus Metalloxyden oder Salzen mittels Luftstickstoffs (Borchers u. Beck) 1341*. — Ofen zur Erzeugung von N-Oxyden aus Luft im elektr. Lichtbogen (Garboff u. Mitkevitch) 1341*. — Endothermische Gasrkk. (Salpetersäure-Ind.-Ges.) 1503*. — Nitride (Roth) 1747*. — Behandlung von Gasen etc. mit dem elektr. Lichtbogen zwecks Gewinnung von Stickoxyden aus der Luft (Moscicki) 1862*. — Ausführung von Gasrkk. in der Hochspannungsflamme (Salpetersäure-Ind.-Ges.) 1868*. — Gewinnung von Ammoniak aus Wäschebergen (Caro) 1955*.

Entfernen des As aus Fll. u. Gasen (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 909*. 1218*. — Reinigung von $AsCl_3$-haltigen Fll. (Ver. chem. Fabriken) 1108*.

Sb-Industrie (Havard) 179. — Goldschwefel (Ditmar) 493.

Überführung von fettigem Graphit in eine mit W. und Öl gut mischbare Form (Acheson) 580*. — Waschen etc. von Knochenkohle (Hoppe) 1105*. — Ruß (Machtolf) 1116*. 1117*. — Herst. von CaC_2 (Petersson) 1106*. — Aufbereitung blättrigen Graphits (Putz) 2068*.

Herst. von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid (Chem.-elektr. Fabr. Prometheus) 1351*.

Techn. Gewinnung von H aus Wassergas (Frank) 776. — Gewinnung von H durch Einw. von W. auf Calciumhydrid etc. (Jaubert) 1955*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Außiger Glockenverfahren (Steiner) 420. — Kaliumsalze (Erdmann) 562. — Wasserglas (Lenglen) 1582.

Estrichgips (Rohland) 994; (D'Ans) 1432. — Anorgan.-chem. Großindustrie (Hölbling u. Preiß) 994. — Überführ. von Na_2S in Na_2CO_3 u. H_2S (Verein chem. Fabr.) 1109*. — Verss. mit den Abzugsgasen vom Claus-Chance S-Prozeß (Thomlinson) 1215. — Kali- u. Natronhydrat aus jüngeren Eruptivgesteinen (Schäcke) 2069*. — Theorie des Solvay-Sodaprozesses (Rohland) 2213.

Hochprozentige Pottasche aus Schlempekohle (Bauer) 318*. — Verarbeit. von sulfathalt. Mutterlaugen der KCl-Fabrik. auf K_2SO_4 (Saeger) 1344*. — Pottaschelsg. aus roher Wolle (Bernhardt) 1817*.

Ammoniumpersulfat (Konsortium f. elektrochem. Industrie) 1219*. — Herst. von Salmiak aus NaCl u. $(NH_4)_2SO_4$ (Naumann) 1343*.

Beseitig. der Kaliumsalzendlaugen (Lauffer) 181*. — Elektrolyse von Chloralkalien (Billitzer) 318*. — Ätzalkalifreie Alkalicyanide (Chem. Fabr. Schlempe) 318*. — Techn. Darst. von Borax (Levi) 899. — Steinharte u. widerstandsfähige Cyanbriketts (Chem. Fabr. Schlempe) 910*. — Elektrolyt. Zers. von Alkalichloridlsgg. (Rink) 911*. — Wasserfreies NaSH (Verein chem. Fabriken) 1106*. — Alkalichlorate u. -perchlorate (Couleru) 1108*. — Überführung von Kieserit in eine in W. ll. Form (Hüttner) 2070*. — Lithiumcarbonat aus Amblygonit (Poulenc) 2070*.

Anwendung u. Prüfung des Kalkes (Nihoul) 1099. — Chlorverbb. des Kalks in kons. Ca-Hypochloritlsgg. (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 1109*. — Hydratisieren von Anhydrit oder totgebranntem Gips (Linck) 1124*. — Beständigkeit des Chlorkalkes (Schwarz) 1744.

BaO aus $BaCO_3$ (Herzberg) 1110*.

Mg-Silicate (v. Seemen) 1107*.

Wasserhaltige Aluminatsilicate (Riedel, A.-G.) 315*. — Wasserlösl. feste basische Acetate des Al etc. (de Haën, Chem. Fabr. List.) 498*. — Darst. von Aluminiumnatriumchlorid u. Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelösl. Phosphatdüngers (Schröder) 500*. — Gewinnung von kieselsäurefreier Tonerde aus Mineralien (Cic. des produits chimiques d'Alais et de la Camargue) 1810*.

Glas- und Tonwaren.

Schmelzen des Glases mittels Elektrizität (Granger) 498. — Dunkles Glas (Allendorf) 1119*. — Einw. von Sonnenlicht auf farbloses Glas (Gortner) 1215. — Für aktinisches Licht undurchlässiges Glas (Sackur) 1817*.

Ausdehnung des Quarzglases (Scheel) 420.

Plastizitätsgrad der Tone (Rohland) 306. — Schmelzbarkeit von Kalk-Tonerde-Kieselsäuremischungen (Rieke) 562. — Keramische Industrie (Meyer) 562. — Metallablagerungen auf Töpferwaren (Franchet) 688. — Keram. Gegenstände aus künstl. krystallin. Verbb. (v. Seemen) 1352*. — Bleigehalt der Glasuren von Tongefäßen (Marasuew) 1651. — Chem.-Physikal. Natur des Porzellans (Zoellner) 1802. — Keramische Schmelzkörper zur Best. der Temp. (Chem. Labor. für Tonindustrie, Tonindustriestg. Seger & Cramer) 1818*. — Messung von hohen Tempp. mit Hilfe keramischer Schmelzkörper (Chem. Labor. für Tonindustrie, Tonindustriestg. Seger & Cramer) 1818*. — Porzellanähnliche M. (Heinecke) 1958. — Sb-haltige Weißemaillen (Bock) 2218.

Phosphate, Dünger.

Phosphatdünger (Fasoli) 421. — Düngemittel mit Hilfe von Luftstickstoff (Roth) 500*. — Aufschließen von Phosphatmehl (Krupp, A.-G., Grusonwerk) 500*. — Kunstdünger aus Feldspat (Pohl) 1227*.

Zemente, Kitte, Baumaterialien.

Wasserdichtheit von porösen Baumaterialien (Rauhoff) 88*.

Zement (Sadtler) 807. — Hydratation des Zements (Montemartini) 562. — Eisenbeton (Rohland) 776. — Belgische Zemente (Burcharts) 1338.

Löschen von Ätzkalk (Raffel etc.) 783*. — Erhärtung u. Silicatbildung von aus Erzfeinem gebildeten kieselsäure- u. kalkhaltigen Formlingen (Jerusalem) 1750*. — Verzögerung des Abbindens von Gips (Mendheim) 1912*.

Abbindefähige Massen aus Wasserglas u. Hochofenschlacke (Schleuning) 696*.

Salze schwerer Metalle.

Alkalimanganate (Dieffenbach) 1110*. — Hydratisierung von Oxyden des Mn (Dieffenbach) 1111*.

Metallurgie.

Elektrometallurg. Verarbeitung von Stoffen (Schnelle) 1592*.

Elektrometallurgie in wss. Lsg. (Neumann) 568. — Gewinnung leicht verdampfen-

der Metalle (Grüter) 693*. — Behandeln von Erzen etc. (Dennis) 1105*. — Erschmelzen von Metallen (Simpson u. Bourcoud) 1121*. 1283*. — Ausscheidung von zur Wiederoxydation bestimmten Metalldämpfen aus Erzen oder Hüttenerzeugnissen (Oettinger) 1284*. — Einfluß von Koksasche auf den Rostangriff von Fe (Hinrichsen) 1338. — Verhüttung von Erzen (Liebig) 1351. — Verdichtung des Hüttenrauches (Friedrich) 1744.

Aufbereitung.

Geformte u. gesinterte Briketts aus Erz etc. (Dünkelberg) 78*. — Reinigen oder Anreichern minderwertiger Eisenerze (Landsberg) 78*. — Abröstung u. Extraktion von Cu-haltigen Kiesabbränden (Millberg) 179. — Verhütten von Gicht- u. Erzstaub (Custodis) 567*. — Macquistenprozeß (Granigg) 776. — Geformte u. gesinterte Briketts aus einem Gemisch von Erz o. dgl., Sintermittel u. Melasse (Dünkelberg) 1591*. — Reduktion u. Schmelzung von Oxyden o. dgl. (Frick) 1595*. — Reduktion oxydischer Erze o. dgl. mit C-haltigen Gasen (Petersson) 1911*.

Eisen.

Einheitliche Bezeichnung von Eisen u. Stahl (v. Ehrenwerth) 179. — Rosten von Eisen (Schleicher u. Schultz) 563. — Schmelzen u. Verarbeiten von Eisenschwamm (Moore u. Heakett) 567*. — Löslichkeit des Graphits in Fe (Charpy) 688; (Benedicks) 2065. — Extraktion der in Metallen enthaltenen Gase (Boudouard) 688. 1588. — Schutzüberzug von Eisenoxyduloxyd aus Fe u. Stahl (Tatlock) 695*. — Elektr. Darst. v. Fe (v. Ehrenwerth) 776. — Eisenlegierungen u. Metalle für die Stahlindustrie (Venator) 1099. — Graphitausscheidung in Eisenhkolenstoffschmelzen (Gahl) 1099. — Angriff des Fe durch W. u. wss. Lsgg. (Heyn u. Bauer) 2063. — Spez. Wärme der Fe-C-Legierungen (Oberhoffer, Meuthen) 2115.

Entschwefelung des Fe im Kjellinschen Induktionsofen (Schmid) 69. — Best. der Menge u. des Wärmeeffektes der Gichtgase von Eisenhochöfen (v. Ehrenwerth) 70. — Schachtzerstörung im Hochofen durch C (Osann) 70. — Feinen oder Frischen von fl. Roheisen (Faddeeff u. Katterfeld) 78*. — Elektrotherm. Darst. von Fe u. Stahl (Richards) 900. — Metallographie des Roheisens (Heyn u. Bauer) 1338. — Behandlung heiß gehender Einsätze in der basischen Bessemerbirne durch Zusatz von eisenoxydhalt. Stoffen u. Kalk (Eisenhütten-Aktien-Verein Düdelingen) 1750*. — Einfluß des P auf das System Fe—C (Wüst) 1803. — Erstarrungs- u. Schmelzvorgang bei Roheisen (Goerens u. Gutowsky) 1953.

Schwindungskurven für Gußeisen (Osann) 421. — Identität des Graphits u. der Temperkohle im Gußeisen (Charpy) 493. — Volumetr. Studie über Gußeisen (Lane) 1100. — Herst. dichter Güsse durch desoxydierende Zuschläge (Geilenkirchen) 1994.

Zementieren von Fe oder Stahl (Simpson) 1656*. — Theorie des Glühfrischens (Wüst) 1953.

Flußeisen u. -stahl (Soc. de Moya & Cie.) 567*. — Im Stahl okkludierte Gase (Belloc) 684. — Elektr. Schmelzofen für Stahl (Ishewski) 994. — Stahlerzeugung u. elektr. Schmelzverf. (Thallner) 1339. — Korrosion v. Stahl (Cushmann) 1339. — Austenit (Le Chatelier) 1995; (Maurer) 1995.

Hochprozent. Ferrosilicium (Haas) 494.

Unedle Metalle.

Elektr. Ofen zur Verarbeitung oxydischer Zn-Erze (Snyder) 693*. — Verarbeitung sulfidischer Zn-Erze (Snyder) 1122*. — Elektrolyt. Gewinnung von metall. Zn (Siemens & Halske) 1235*. — Reduz. von Zn aus gepulvertem Erz (Blaß) 1351*. — Auslaugen von Zn etc. aus oxydischen oder gerösteten Erzen (Rumbold u. Patchin) 1595*. — Metallurgie des Zn (Johnson) 1858. — Aufbereitung v. Zinkhüttenrückständen (Stolzenwald) 2068*.

Reinzinn (Steiner) 1122*. — Stannichlorid in der Seidenfärberei (Sperry) 1909. — Reine u. dichte Zinnndd. (Neumann) 1999*. — Elektr. Verschmelzen v. Zinnerzen (Mattonet) 2115.

Bleioxyd u. Kieselsäure (Mostowitsch) 494. — Gewinn. von Zn, Pb etc. aus ihren Schwefelerzen (Imbert) 1284*. — Huntington-Heberlein-Verf. (Weiller) 1803. — Ausziehen von Bleioxyd aus bleioxydhaltigen Erzen etc. mittels Zucker (Babé u. Witter) 1863*. — Heberleinprozeß (Tandler) 1909. — Reine, dichte u. gleichförmige Bleindd. (Betts) 1998*.

Sulfatisierende Röstung kupferhalt. Kiese u. Abbrände (Richard) 684. — Elektrolyt. Gewinnung von Cu (Juman) 693*. — Gewinnung von Cu (Baggaley u. Allen) 1121*. — Auslaugen von Cu etc. aus

Erzen (Seigle) 1234*. — Elektrolyse von Kupfersulfatlsgg. (Reinartz) 1858.
Überführung von Cr etc. in den kolloidalen Zustand (Kužel) 1654*. — Nickelstein (Bornemann) 1804. — Messung der Temp. mit dem Wannerschen Pyrometer (Woltmann u. Mostowitsch) 2213.
Legierungen v. Cu u. Fe (Dannert) 692*. — Heißbearbeitung von Cu-Zn-Legierungen (Bengough u. Hudson) 994. — Entkupfern v. Cu-Sn-Sb-Pb-Legierungen (Richter) 1233*. — Herst. C-armer Ferrolegierungen (Neumann) 1501. — Zinkblende als Steinbildner (Friedrich) 1806.

Edle Metalle.

Die seltenen Metalle Co, Vd etc. in der Technik (Haenig) 2116.
Bromcyanlaugung der Golderze (Göpner) 1807.
Gewinnung v. Pt (Farbenfabriken) 1121*.

Verarbeitung der Metalle.

Herst. von galvan. Metallndd. (Schmidt) 1236*.
Vorgolden oder Versilbern v. Oberflächen (Bauer) 696*. — Amalgamieren u. Verzinnen (Langer) 696*. — Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände (Chem. Fabr. von Heyden) 1508*. — Beziehung zwischen elektr. Plattieren und Elektroanalyse (Bancroft) 1432. — Lot zum Löten von Al u. seinen Legierungen (Gruber) 1752*.

Zuckerfabrikation.

Alkalitätssteigerung bei mit CO_2 saturierten Säften (Weisberg) 180. — Scheideschlammsorten (Gabel) 180. — Kühlung von krystallisierenden Laugen etc. (Dessauer Zucker-Raffinerie) 184*. — Anwendung von Phenolphthalein in der Verfolgung des Ganges der Alkalinität in Säften während ihrer Konzentration (Pellet) 307. — Bleichwrkg. von Hydrosulfit auf Caramel etc. (Herzfeld) 421. — Dunkelfärbung der Rübensäfte (Gonnermann) 421. — Landwirtschaftl.-techn. Gewerbe (Bode) 495. — Industrielle Krystallisation des Zuckers 563. — Zuckerrohrindustrie (Leroy) 685. — Zucker (Rousset) 685. — Formaldehyd in der Zuckerindustrie (Simpson) 776. — Anwendung von Preßluft zum Rühren u. zur Krystallisation der Dicksäfte etc. (Leroy) 777. — Rohrzuckerstudien (Koydl) 900. — Kieselfluorwasserstoffsäure in der Zuckerfabrikation etc. (Rivière) 900. — Ursachen eines abnormal weichen Schlammes (Andrlík etc.) 1100. — Diffusionsprozeß bei heißer u. gewöhnlicher Arbeit (Dástol) 1101. — Gewinn. von Rohsaft und nährstofffreien zuckerhaltigen Preßrückständen aus Zuckerrüben (Steffen) 1124*. — Wiedergewinn. der Abfallwässer der Diffusion (Claassen) 1125*. — Konzentration von Lsgg. durch Gefrieren u. Verdrängung (Monti) 1125*. — Reinigung von Rübensaft (Effront) 1126*. — Refraktometr. Best. fester Stoffe der Zuckerindustrie (Prinsen Geerligs) 1427. — Ausfällen von zuckerhalt. Fll. mit Pb-Acetat (Hazewinkel) 1432. — Rübenzuckerfabrikation (von Lippmann) 1501. — Dunkelfärbung von Rübensäften (Grafe) 1583. — Preßdiffusion (Aulard) 1651. — Anw. von schwefliger S. in der Zuckerfabrikation (Fouquet) 1651. — Krystallisation des Zuckers (Démichel) 1652. — Trockene Dest. der Melassenendlaugen; Melassenteere (Rinckleben) 1652. — Rübenrückstände (Verbièse u. Darras-Verbièse) 1652. — Gewinnung von Rübenrohsäften durch Diffusion (Renner) 1999*.

Kohlehydrate.

Zellstoffersatz (Gocher Ölmühle, Gebr. Van den Bosch) 695*. — Reinigung von Sulfitablauge (Kumpfmiller) 1118*. — Kolloidphänomene des Zellstoffes (Schwalbe) 1216. — Verf., um die in den Sulfitcelluloseablaugen enthaltenen festen organ. Bestandteile in W. wl. oder unl. zu machen (Trainer) 1595*.
Traubenzucker oder A. aus cellulosehalt. Stoffen (Ekstrom) 784*. — Dest. von teerhaltigem Holzessig u. Verdampfung von teerhaltigen Acetatlsgg. (Meyer) 1226*. — Fabrikation reiner Lävulose (Stein) 1910. 2213.

Produkte der Gärung.

Gärungsgewerbe (Bode) 1432. — Verzuckern stärkemehlhalt. Stoffe (Hoff etc.) 1654*.
Cytoplasma aus Ricinussamen (Nicloux) 1656*.
Rektifizieren, insbesondere von Rohspiritus (Deininger) 181*. — App. zum Rektifizieren u. Dephlegmieren von Spiritus etc. (Ponomarew u. Kreutzer) 181*. 182*. — Veränderungen, die beim Lagern von Branntweinen in Holzfässern auftreten (Crampton u. Tolman) 994. — Spiritus u. Preßhefe (Heinzelmann) 1808.
Weich- u. Brauwasser (Seyffert) 180. 1995.

Hopfen in der Brauerei (Lintner) 307. — Milchsäurehalt. Biere (Scholvien) 996*. — Aufbereitung von Darrmalz (Lapp) 1653*. — Kälteempfindlichkeit u. Metalleiweißtrübung im Bier (Keil) 1859. — Metalleiweißtrübungen (Dehnicke) 1859. — Oberflächeneinflüsse beim Diastaseprozeß (Emslander) 1995. — Ursache der Gerstenglasigkeit (Prior u. Hermann) 2066. — Bedeutung der Kalksalze im Brauwasser auf Hefe u. Gärung (Hayduck u. Schücking) 2213. — Einfluß der Brauwässer auf die Ausbeute (Moufang) 2214.

Gerstentrocknung auf der Darre (Hoffmann) 307. — Bakterienkrankheit des Grünmalzes (Schnegg) 495. — Denaturierung von Gerste (Martin) 1123*. — Weichen der Gerste (Brown) 1996.

Unlöslichmachen der Farbstoffe in weinsteinhaltigen Rohstoffen (Garin u. David) 1346*.

Fette und Wachs.

Entfärben mit Fullererde (Graefe) 1583. — Mineral. Entfärber (Löb) 1584.

Trennung von festen u. fl., besonders emulgierten Teilen (Lanza) 184*. — Hanfkuchen (Lemcke) 422. — Japantran (Okada) 496. — Fettmischungen (Nordd. Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei) 579*. — Verseifung von Ölen u. Fetten mittels Ricinussamen oder Cytoplasma (Nicloux) 580*. — Zerlegung des aus Fetten u. fetten Ölen gewonnenen Fettsäuregemisches in Ölsäuren und feste Fettsäuren (Lanza) 580*. — Extraktion der Fette (Breda) 995. — Gewinnung etc. der sauren u. neutralen Bestandteile von Fettstoffen (Chatelan und Spieß) 1118*. — Leinölprodd. (Genthe) 1231*. — Chinesisches Holzöl (Hoffmann) 1339. — Vegetabil. Talgsamen (Hoffmann) 1745. — Extraktion von Fetten, Ölen etc. (Berliner) 1817*. — Verhalten der Mineralöle an der Luft zu fetten Ölen (Künckler u. Schwedhelm) 1859. — Fettspaltungsverf. (Schrauth) 1910. — Chrysalisöl (Tsujimoto) 1954. — Einw. von überhitztem Dampf auf Zyfinderöle (Worrall u. Southcombe) 2116.

Umsetzung von Kalkseife in Natron- oder Kaliseife (Krebitz) 83*. — Seife gegen Bleivergiftung (Chem. Werke, vorm. Dr. C. Zerbe) 84*. — Alkaliperoxydpatrone (Haase) 182*. 183*. — Neutrale Seifen (Davidson u. Weber) 564. — Flüssige, aktiven S enthaltende Seife (Sarason) 689*. — Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen (Hinkley) 778. — Alkalisuperoxydpatrone (Haase) 997*. — Technologie der Seife (Goldschmidt) 1216. — Neutrale Seife (Horn) 1231*. — Schäumen der Seifen (Stiepel) 1745. — In KW-stoffen etc. lösliche Seife aus sulfuriertem Ricinusöl (Meyer) 1817*. — Alkalipersulfate, ihre Verwend. zu Seifenpulvern etc. (Braun) 1954. — Seifenindustr. (Steiner) 2116. — Schmieröl (Kent) 1118*.

Organische Präparate.

Fettartige Substanzen aus Bakterienleibern (Kalle) 1119*. — Industrie der Teerprodd. (Fortmann) 2066.

Desinfektion.

Leicht resorbierbare Salbenseifen (Reiß) 691*. — Formaldehydhaltige Gummilsgg. (Zieger & Wiegand) 691*. — Entw. von Desinfektions- etc.-zwecken (Sarason) 1119*.

Nahrungs- und Futtermittel.

Kakaos mit bestimmtem Fettgehalt (Böhme) 901. — Kondensierte Milch u. Milchpulver (Röhmer) 995. — Entschweflung von mit SO_2 behandelten Fruchtsäften (Barbet) 996*. — Zentrifugieren der Fettkäsemolke zur Gewinn. des zurückgebliebenen Butterfettes (Peter) 1745.

Industrie der Konfituren (Rousset) 1216.

Färberei.

Farben der Alten (Guareschi) 1101.

Verhalten von SiO_2 u. Silicaten gegen Farbstofflsgg. (Suida) 308. — Physik.-chem. Theorie des Färbens (Lazuech) 564.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Beizen von Wolle etc. (Elhardt Söhne) 183*. — Sulfitzellstoffbleiche (Schwalbe) 1216. — Hydrosulfite, ihre Anwendung in Bleicherei etc. (Wuth) 1339. — Gasförm. Bleich- u. Sterilisierungsmittel durch Einw. eines elektr. Lichtbogens auf Luft (Loring) 1340*. — Wrkg. der Oxalsäure beim Beizen des Indigos (Jorissen u. Ringer) 1996. — Reduktionsvermögen animalischer Faserstoffe (Ulrich) 2066.

Färben, Appretieren, Drucken.

Färben von Gespinsten etc. aus Acetylcellulose mit Teerfarbstoffen (Aktien-

Ges. für Anilin-Fabr.) 183*. — Erhöhung der Wasch- u. Wasserechtheit substantiver Färbungen auf pflanzl. Faser (Farbenfabriken) 903*. — Zum Druck geeignete Schwefelfarbstoffpräparate (Chem. Fabr. vorm. Weilerter-Meer) 908*. — Seidenähnl. Effekte auf Geweben etc. (Lilienfeld) 1103*. 1104*. — Fixieren der Prodd. aus Dianthrachinonyl etc. auf der Faser (Scholl) 1104*. — Einfluß von SS. u. Basen auf die Fixierung saurer u. basischer Farbstoffe durch die Wolle (Pelet-Jolivet u. Andersen) 1216. — Ferrosulfatküpe (Binz u. Marx) 1217. 1808. — Schädigung der Wolle durch das Färben (v. Kapff) 1839. — Färben von Haaren (Wolffenstein u. Colman) 1434*. — Fixierung eines schwefelhaltigen Farbstoffs auf den Textilfasern (Kalle & Co.) 1587*. — Weiß- u. Buntreservedruck unter Schwefelfarbstoffen (Baumann u. Thesmar) 1808. — Färben von Acetylcellulose (Knoll & Co.) 1809*. — Best. einer gegebenen oder zu erzeugenden Farbe (Kallab) 2072*. — Färben von Fetten, Ölen etc. (Chem. Fabr. Flörsheim) 2215*.

Farbstoffe.*)

Dissoziation der Verbb. der sauren Farbstoffe mit den basischen Farbstoffen durch adsorbierende Substanz (Pelet-Jolivet) 496. — Farbstoffe (Börker) 496. — Orangeroter Küpenfarbstoff (Badische) 572*. — Gelbe Küpenfarbstoffe (Badische) 569*. — Haltbare wss. Lsgg. von Teerfarbstoffen (Nottbrack) 778. — Farbstoffe (Reverdin) 778. — Teerfarbenfabrikation und Farbenchemie (Schwalbe) 995. — Fein verteilte, leicht verküpbare, bezw. ll. Farbstoffe (Badische) 1016*. — Roter Farbstoff (Kalle & Co.) 1116*. — Br-haltige Küpenfarbstoffe (Basler Chem. Fabr.) 1348*. 1996*. — Grüne Farbstoffe der Cöruleinreihe (Farbenfabriken) 1437*. — Küpenfarbstoffe (Kalle & Co.) 1508*. — Rote Küpenfarbstoffe (Badische) 1813*. — Blaue Küpenfarbstoffe (Farbwerke) 1815*. — Rotbraune bis braune Küpenfarbstoffe (Ges für chem. Ind. in Basel) 1816*. — Theorie der Beizenfarbstoffe (Werner) 1859; (Liebermann) 2116. — Künstl. organ. Farbstoffe (Lehmann) 1911. — In Fetten, Ölen u. Harzen lösl. Farbstoffe (Chem. Fabr. Flörsheim) 1997*. — Orangefarbene Küpenfarbstoffe (Farbwerke) 2119*. — Grünschwarze Küpenfarbstoffe (Farbwerke) 2119*.

Monoazofarbstoffe. Gelbe Monoazofarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 503*. — Baumwolle direkt färbende diazotierbare Azofarbstoffe (Cassella & Co.) 501*. — Monoazofarbstoffe (Rohner) 503*; (Farbenfabriken) 1507*. 1864*. — Azofarbstoffe (Sulzberger) 1011*. — Blaue Monoazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1507*. — Sauerfärbende Monoazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1865*.

Polyazofarbstoffe. Rote u. gelbe Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 502*. — Für den Wolldruck besonders geeignete primäre Disazofarbstoffe (Kalle & Co.) 504*. — Disazofarbstoffe aus Phenol u. Kresolen (Schultz u. Ichenhaenser) 953. — Rote Disazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1507*. — Sekundäre Disazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1864*.

Oxyazofarbstoffe. o-Oxymonoazofarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 501*; (Cassella) 502*; (Kalle & Co.) 1228*. 1229*. — o-Oxyazofarbstoffe (Farbwerke) 1011*. — Beizenfärbende o-Oxymonoazofarbstoffe (Akt.-Ges. für Anilin-Fabrik.) 1506*. — Nachchromierbare o-Oxydisazofarbstoffe (Anilinfarben- u. Extraktfabr. Geigy) 1507*.

Schwefelfarbstoffe. Leukogallothionine (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 425*. — Violetter Schwefelfarbstoff (Cassella & Co.) 574*. — Roter Farbstoff (Farbwerke) 575*; (Kalle & Co.) 576*. — Blaue Schwefelfarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 575*. 1593*. — Blauer Farbstoff (Kalle & Co.) 576*. — Brauner Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 1014*. — Gelbbrauner Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 1014*. — Roter S-haltiger Farbstoff (Kalle & Co.) 1116*. — Olivgelbe Sulfinfarbstoffe (Cassella & Co.) 1437*. 1815*. — Leukoverb. des durch Oxydat. des 3-Oxy-(1)-thionaphthens erhältlichen Farbstoffs (Kalle & Co.) 1505*. — Schwarzer Schwefelfarbstoff (Junius) 1593*. — Schwefelfarbstoffe (Muraour) 1746; (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 1815*.

Woll- u. Baumwollfarbstoffe. Gelbe Wollfarbstoffe (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 502*. — Blaue Wollfarbstoffe (Kalle & Co.) 1015*.

Blaue Baumwollfarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim Elektron) 1506*. — Rote bis violette Baumwollfarbstoffe (Farbenfabriken) 1507*.

*) Siehe auch unter: Organische Chemie.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Japanischer Lack (Majima u. Chō) 70. — Farblacke (Farbwerke) 82*. — Körperfarben (Knueppel) 82*. — Als Druckfarbe verwendbare Eisenoxyduloxydverbb. (Fireman) 82*. — Schwefelzinkfarben (Giband und Bang) 82*. — Filtrieren von Lacken (Intern. Elektro-Lack-Werke) 83*. — Antimonhaltige weiße Farbe (Brunet) 83*. — Teerfarbstoffe in der Anstrichtechnik (Eibner) 422. — Kalkfarben (Kressel) 577*. — Farbstoffe roter, orangener oder violetter Nuancen aus Eisenoxydulsalzen (Scherfenberg & Prager) 577*. — Zinksulfid aus zinkhaltigen Mineralien (Meyer) 577*. — Farbenbindemittel aus Isländisch Moos (Bruhn und Timpke) 578*. — Malerfarben, die als Bindemittel Alkalisilicate enthalten (Winther) 578*. — Brokatfarben aus Conchyliengehäusen (Lindhorst) 1116*. — Schwärze aus Steinkohle (Koepp) 1230*. — Einw. v. Ozon auf Wasserfarbenpigmente (Abney) 1432. — Nomenklatur der Anstrichfarben etc. (Eibner) 1501. — Licht- u. luftbeständiges Lithopon (Steinau) 1593*. — Lichtechte Farblacke (Badische) 1866*. — Farblacke (Winter) 1997*. — Einfluß von Sonnenlicht auf Anstrichmassen u. Lacke (Toch) 2066. — Herst. v. Ruß durch Dissoziation von Gasen (Wegelin) 2120*. — Rote Farblacke (A.-G. für Anilin-Fabr.) 2120*.

Auflösung von Horn etc. (Diesser, Chem. Labor. u. Vers.-St. für Handel u. Ind.) 578*. — Harzartige Körper zur Herst. von Firnissen etc. (Orlow) 686*.

Leim. Klebstoff aus Casein (Bernstein) 579*. — Leimstoff (Plöger) 1117*. — Leim aus Blut oder Blutalbumin u. Kalk (A.-G. für mechan. Holzbearbeitung Luther) 1998*.

Tinte. Die nichtabsorbierende Zone, die durch Tinte auf Fließpapier bewirkt wird (Beadle u. Stevens) 422. — Englische Tinten (Mitchell) 1501.

Photographie.

Farbenphotographie (Guébhard) 71. — Katatypische Bilder (Neue photograph. Ges.) 77*. — Direkte Verf. der Farbenphotographie (Lehmann) 309. — Schichtdicke, Empfindlichkeit u. Farbenwiedergabe bei sensibilisierten photogr. Bromsilber-Gelatineplatten (Stenger) 309. — Entwicklung der Autochromplatten (Lumière u. Seyewetz) 308. — Autochromplatte (Stenger) 310. — Intensitätsunterschied der Entwicklungsschleier auf exponierten u. nichtexpon. Platten (Lumière u. Seyewetz) 422. — Photographische Präparate (Eder u. Valenta) 497. — Photographische Entwicklung (Jaubert) 685. — Photograph. Entwicklerlsg. (Menter) 695*. — Photograph. Acetylcelluloseemulsionen (Lederer) 695*. — Irisierende Oberflächen auf Gelatine (Lecocq) 1123*. — Verbb. der schwefligen S. mit p-Aminophenol etc. (Soc. anon. des plaques etc. A. Lumière et ses Fils) 2070*. — siehe auch: Photochemie S. V.

Harze und ätherische Öle.

Nerv des Kautschuks (Beadle u. Stevens) 497. — Kopale für Lack- u. Firnisfabrikation (Kühl) 564; (Livache) 2117. — Löslichkeit der halbharten Kopale Afrikas (Coffignier) 564. — Tragasolgummi aus Johannisbrotkernen (The Gum Tragasol Supply Comp. Lim.) 578*. — Regenerieren v. Kautschukabfällen (Price) 692*. — Aufarbeitung von Kautschukabfällen (Könemann) 692*. — Extrahieren von Rohkautschuk (Rheinische Gummiwerke Soc. an.) 692*. — Vulkanisationsverss. mit Plantagenkautschuk (Beadle u. Stevens) 778. — Koagulationsverss. mit Pflanzensäften (Zimmermann) 778. — Einfluß von Formaldehyd auf Funtumia Elastica (Schidrowitz u. Kaye) 779. — Kondensationsprodd. aus Phenolen u. Formaldehyd (Sarason) 1002*. — Kautschukersatz (Beresin) 1120*. — Gewinn. von reinem Kautschuk etc. (Foelsing) 1120*; (Grätz) 1233*. — Regenerieren von Kautschukabfällen (Wunderlich) 1233*. — Kautschuk (Brindejone) 1101. — Kautschukpflanzungen (Zimmermann) 1584. — Koagul. des Milchsaftes von Manihot Glaziovii durch NaF (Zimmermann) 1585. — Amerikan. Manihot-Kautschuk (Schellmann) 1585. — Kautschukmilchähnliche, filtrierbare Fll. aus Altgummi etc. (Fränkel u. Runge) 1594*. — Einw. von Licht u. Luft auf Terpentin-, bezw. Kienöle (Chem. Werke Fürstenwalde, Hecker & Zeidler) 1594*. — Verfälschung von Rubber (Spence) 1636. — Schellack (Endemann) 1861. — Künstl. u. synthet. Harzprodd. (Dieterich) 1861. — Pinusöle (Bennett) 1911. — Ameisensäure als Koagulationsmittel für Parakautschuk (Spence) 2066. — Perubalsam u. Perugen (Dieterich) 2067.

Faserstoffe.

Spinnfasern u. Färbungen im Ultramikroskope (Schneider u. Kunzl) 308. — Faser- u. Spinnstoffe (Massot) 995. —

Anwendung des Ultramikroskops u. Mikrospektralphotometers in der Textil- u. Farbstoffindustrie (Gaidukow) 1117. — Carbonisieren von Hadern (Schwarz) 1502.
Diastafor (Krais) 71. — Erhöhtes Anfärben der mercerisierten Baumwolle (Minajew) 308. — Einw. von chem. Agenzien auf die Baumwollfaser (Minajew) 1652. — Mercerisation (Chaplet) 1911.
Seilfabrikation (Bouchonnet) 1746.
Entschweißen von Rohwolle (Baudot) 696*. — Selbstentzündung von Wollsorten (Wright) 995. — Feuergefährlichkeit von Kunstwollen (Schramm) 1217.
Bleichen von Papierstoff (Gagedois) 695*.

Künstliche Massen.

Plastische M. aus Casein (Eborit-Ges.) 691*. — Hartgummi- u. kautschukähnl. Massen (Claeszen) 691*. — Gummiartiger Stoff aus Ölen der Karitiarten etc. (Rocca, Tassy & de Roux) 692*. — NH_3-arme Metall-NH_3-Celluloselsgg. (Friedrich) 1119*. — Schläuche aus Leim, Glycerin u. Talkum (Traube u. Michaelis) 1120*. — Gefärbte Faser des Glanzstoffs (Minajew) 1340. — Darst. haltbarer Cellulose-Derivv. u. deren Lsgg. (Knoll & Co.) 1349*. — Lösl. Ossein (Helbronner u. Vallée) 1594*. — Plastische Massen aus tierischen Abfällen (Inrig u. Mc Krell) 1595*. — Verwendung von hochviscosen Fll., welche durch Erhitzen von Glycerin infolge Wasserabspaltung entstehen (Claaßen) 2068*. — Durchsichtige Massen aus Casein (Betz) 2216*.

Künstliche Seide.

Kunstseide (Dreaper) 497. — Künstl. Seide (Beltzer) 1340. — Wiedergewinnung der Lösungsmittel bei der Herst. künstlicher Seide (Bucquet) 1438*. — Reinigung von Rohviscose (Bemberg) 1508*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Erniedrigung des Aschengehaltes der Steinkohlen (Prost) 310. — Lagerung der Steinkohlen (Hart) 423. — Braunkohle (Erdmann) 497. — Trocknen von Braunkohle (Wendel) 1352*.
Opt.-akt. Petroleum (Neuberg) 71. — Abscheidung von Asphalt aus Mineralölen etc. (Koettnitz) 579*. — Wss. Emulsionen von schweren KW-stoffen etc. (Van der Ploeg) 580*. — Siedegrenzen von Petroleum (Ubbelohde) 901.
Koksofengas und seine Heizwertkontrolle (Fahrenheim) 71. — Leuchtgas aus Steinkohlen (Stawitz) 84*. — Verkokung der Kohle (Bury) 180. — Erzeugung eines an Methan reichen Gases (Elworthy u. Williamson) 187*. — Lübecker Gasfernleitungen (Hase) 310. — Sättigungsapp. für Herst. von schwefelsaurem Ammonium (Thiel) 318*. — Abscheidung von Ammoniakwasser aus wasserhaltigem Steinkohlenteer (Deutsche Kontinental-Gas-Ges.) 499*. — Kohlenoxyd im Steinkohlengas (Vignon) 497. 1433. — Auswaschung von H_2S aus Gasen (Feld) 689*. — Konz. Rhodansalzlsgg. aus Leuchtgas (Tscherniak) 690*. — Gehalt an CS_2 im Leuchtgas bei Vertikalofenbetrieb 779. — Beseitigung des H_2S u. HCN bei der Dest. des Gaswassers (Becker) 1220*. — Gas und Koks aus Torfbriketts (Kittler) 1340*. — Entwässern von Teer (Klönne) 1348.
Erzeugung von Acetylen aus Carbid und Soda (Bastian) 1349*.
Wassergas (Kreß) 84*. — Anreichern von Wassergas oder Gichtgas (Capron) 312*.
Teer- u. wasserfreies Gas aus bituminösen Brennstoffen (Maly) 1437*.
Elektr. Metallfadenglühlampen u. hängendes Gasglühlicht (Voß u. Zinck) 72. — Metalladerkohle (Siemens & Co.) 80* — Glühfäden aus Wo etc. (Wolframlampen-Akt.-Ges.) 80*. — Glühkörper aus schwer schmelzbaren Metallen (Allg. Elektrizitätsges.) 80*. — Bogenlichtkohlen (Langer) 80*. — Erhöhung des elektr. Leitungswiderstandes von Metallen (Kužel) 80*. — Elektrode für Bogenlampen (Allg. Elektrizitätsges.) 81*. — Tauchbad für Glühkörper (Eisenmann) 180*. — Verwendung der schweren KW-stoffe zur Beleuchtung (Denayrouze) 498. — Acetylenbeleuchtung (Fraenkel) 685. — Hohle, im wesentlichen aus Wo bestehende Leuchtkörper (Deutsche Gasglühlicht A.-G. [Auerges.]) 688*. — Glühlampen mit in Hg-Dampf etc. glühenden Glühfaden (Modrow) 688*. — Dünne Fäden für elektr. Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen (Lux) 688*. — Reinigungsmasse für Acetylengas (Allg. Calciumcarbid-Genossensch. u. Schmid) 689*. — Acetylenapp. (Haid) 689*. — Rauchloser Brennstoff (Parker) 1104*. — Glühfäden aus W oder Mo (Lux) 1006*. — Glühkörper aus Cr, Mn etc. (Kužel) 1007*. — Glühkörper aus kolloidalen, schwer schmelzbaren Metallen (Kužel) 1007*. 1008*. — Plastische M. aus W-Verbb. (Siemens & Halske) 1009*. 1010*. — Leitende Verbb. zwisch. Glühkörpern u. Leitern erster Klasse (Kužel) 1008*. — Verbb. zwischen Glüh-

körpern u. Einführungsdrähten (Kužel) 1006*. — Glühfäden aus oxydhaltigem Th (Siemens & Halske) 1009*. — Beurteilung der Qualität von Metalleuchtfäden (Lux) 1009*. — Glühfäden (Planchon) 1010*. — Dünne elektr. Glühfäden (Lux) 1010*. — Leuchtkörper für elektr. Glühlampen aus hitzebeständigen unedlen Metallen (Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. [Auerges.]) 1010*. — Glühfäden aus W (Lux) 1228*. — Graphitfäden für Glühlampen (Glühlampenwerke Anker) 1348*. — Verf. u. Brenner zur Erzeugung entleuchteter Flammen (Hecker) 1434*. — Glühkörper für elektr. Glühlampen (Wolframlampen A.-G.) 1505*. — Glühfäden aus pulverförmigen Wo-Metall etc. (Siemens & Halske) 1591*. — Verbrennung ohne Flamme u. Entzündung von Gasen an Metallstiften (Meunier) 1586. — Herst. von Glühfäden (Lottermoser) 1653. — Verbrennungsvorgänge bei Gasglühlichtlampen (Bunte etc.) 1746. — Glühfäden aus W oder Legierungen desselben (Siemens & Halske) 1751*. — Verbrennung der Gase durch Erglühen (Meunier) 1954. — Glühkörper für elektr. Glühlampen aus Molybdän etc. (Wolframlampen A.-G.) 1958*. — Verbrennung ohne Flamme u. Anwendung bei der Beleuchtung durch Glühstrümpfe (Meunier) 2067. — Metallglühfäden aus C-haltigen Rohfäden (Wolframlampen-Aktienges.) 2071*.

Bindemittel aus KW-stoffen zur Herstellung von Briketts (Le Maître etc.) 184*. — Hauptsächlich aus Methan bestehendes Gas (Elworthy) 689*. — Verbrennungsvorgänge bei Feuerungsanlagen (Dosch) 902. — Einw. von Kohlengas auf die Korrosion von schmiedeeisernen Röhren (Dudley) 1340. — Filtrieren von Rauchgasen (Beth) 1487*.

Sprengstoffe, Zündwaren. Explosionen.

Entsäuern nitrierter Gewebe (Callenberg) 182*. — Riemenelektrizität als Brandstifterin (Richter) 565. — Zündmasse (Soc. an. fabr. riunite di flammiferi) 696*. — Plastischer, zur Füllung von Geschossen etc. geeigneter Sprengstoff (Bichel) 788*. — Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie (Richter) 996. — Rauchschwaches Schießpulver (Claessen) 1123*. — Verhütung von Entzündungen etc. beim Abfüllen von Ä. u. CS_2 1217. — Gewehr- u. Geschützpulver aus Nitrocellulose u. Nitroglycerin (Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken) 1236*. — Nitrierung von Glycerin (Dynamit-Aktienges. vorm. A. Nobel & Co.) 1236*. — Trinitrotoluolsprengkörper (Escales) 1433. — Initialzünder (Wöhler) 1439*. — Einw. von Alkalisalzen mit nichtflüchtiger Base auf die Verbrennung v. Gasen etc. (Dautriche) 1586. — Tunkmassen für Zündhölzer (Riedel) 1819*. — Nitroglycerinhaltige Sprengstoffe (Westfäl.-Anhalt. Sprengstoff A.-G.) 1819*. — Nitrocellulose (Patronenfabrik Saxonia) 1912*.

Leder und Gerberei.

Lederindustrie (Stiasny) 498. — Chromgerbung (Philip) 565. — Farbstoffe bei der Lederfabrikation (Lamb) 902. — Aldehydgerbung (Griffiths) 1102. — Die dem Leder durch pflanzliche Gerbmaterialien erteilte Farbe (Paessler) 1102. — Gerben v. Häuten u. Fellen (Roach) 1118*. — Gerben mit Sulfitcelluloseablauge (Philippi) 1232*. — Gerbung (Herzog u. Adler) 1433. — Wasser in Häuten u. Fellen (Nicolardot) 1433. 2117. — Verhalten von Leimlsgg. zu den Naphtholen etc. (Weinschenk) 1502. — Gerberrinde (Schellmann) 1586. — Gerberei u. Kolloidchemie (Stiasny) 1587. — Gerbung u. Färbung (Fahrion) 1653; (Justin-Mueller) 2067. — Theorie des Gerbens (Goldmann) 1653. — Verfälschung der Gerbstoffextrakte 1746. — α- und β-Naphtholgerbung (Stiasny) 1809; (Ricevuto) 1809; (Nierenstein) 1809. — Kunstleder (Karle) 1818*. — Gerbvorgänge (Stiasny) 2214

Extraktion v. staubförm. Gerbmaterialien (Heckmann u. Diehl) 1232*. — Ununterbroch. Extraktion von Gerbmaterialien (Bögel) 1232*. — Affinität der Gerbstoffe zur Seidenfaser (Heermann) 1746.

Verschiedenes.

Alte Prägestempel (Zenghelis) 72. — Chemie u. Archäologie (Neumann) 180. — Unbrennbarmachung von Holz u. Stoffen (Robine und Lenglen) 1217.

Patente.

Seite 72. 180. 311. 423. 498. 566. 685. 779. 903. 996. 1103. 1218. 1340. 1434. 1502. 1587. 1653. 1747. 1809. 1862. 1911. 1955. 1996. 2068. 2118. 2215.

Bibliographie.

Seite 187. 431. 504. 784. 912. 1016. 1126. 1352. 1439. 1596. 1820. 1867. 1959. 1999. 2120. 2216.

3md I 79 1
CHEMICAL LABORATORY
FEB - 5 2008

Nr. 1. S. 1—84.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1. 8. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **I. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Göttingen. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Reiff (H. J.), Leuchtschilder 1.

Soltsien (P.), Scheidetrichter, Glashähne 1.

Guilleminot (H.), Meßapp. für X-Strahlen 1.

Ley (H.) u. Gorke (H.), App. zur Beobachtung von Fluorescenzerscheinungen 1.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Duclaux (J.), Katalytische Funktion der Kolloide 2.

Koenigsberger (J.), Elektrizitätsleitung in festen Körpern 2.

Bloch (L.), Freie Weglänge und Zahl der Elektronen in den Metallen 3.

Lorenz (R.), Elektrolyt. Dissoziation geschmolzener Salze 3.

Scheffer (W.), Schicht photographischer Platten 3.

Dufour (A.), Druck und Absorptionsspektra von Dämpfen 3.

Anorganische Chemie.

Venditori (D.), Chlorate und Perchlorate bei Reduktionserscheinungen 4.

Parravano (N.) u. Marini (C.), Unterphosphorsäure 4.

Jaeger (F. M.), Leitfähigkeit des Schwefelantimons 4.

Parravano (N.) u. Fornaini (M.), Hydrate des Natriumsulfids 5.

De Forcrand, Bildungswärme des Lithiumoxyds 5.

Menschutkin (B.), Krystallisation u. Schmelztemp. von molek. Verbb. des Magnesiumbromids und -jodids 6.

v. Fedorow (E.), Krystallinische Umwandlungen 6.

Orlow (N. A.), Neodymsalz 6.

Urbain (G.), Lutecium 6.

Hauser (O.), Einw. von A. auf Zirkonsulfat 7.

Guichard (M.), Jodierung von Elementen 7.

Dumanski (A.), Kolloidales Eisenhydroxyd und Harnstoff 8.

Werner (A.) u. Jantsch (G.), Tetraäthylendiamindiaquotetrolkobaltodikobaltisalze 8.

Werner (A.) u. Gentele (J. G.), Oktammindioldikobaltisalze 9.

Werner (A.), Konstitution basischer Salze 10.
Tichomirow (W.), Gleichgewichte in Systemen aus W., $HgCl_2$ u. KCl 11.
v. Bartal (A.), Radioaktive Molybdänverb. 12.
Meyer (F.), Aurate 12.
Montemartini (C.) u. Colonna (E.), Einw. von HNO_2 auf Legierungen 13.
Shemtschushny (S.) u. Jefremow (N.), Phosphorverbb. des Mn 14.
Shemtschushny (S.), Urasow (G.) und Rykowskow (A.), Legierungen des Mn mit Cu u. Ni 14.

Organische Chemie.

Auger (V.), Einw. des amorphen As auf die Alkylhalogenderivv. 15.
Krassuski (K.), Disekund. Butylenmonochlorhydrin 16.
Gaubert (P.), Fll. Krystalle von Verbb. des Cholesterins 16.
Houben (J.) u. Arnold (H. R.), Chlormethylsulfat 17.
Hantzsch (A.) u. Oechslin (J.), Metacetaldehyd 18.
Diels (O.) u. Stephan (E.), Dimethylketol 18.
Bistrzycki (A.) u. Mauron (L.), Abspaltung von CO aus Trimethylessigsäure und Phenyldimethylessigsäure 19.
Stadnikow (G.), α-Propioiminoessigsäure 20. — α-Propioiminobuttersäure 21.
Peratoner (A.) u. Palazzo (F. C.), Einw. der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf Cyanwasserstoff 21.
Dimroth (O.) u. Hartmann (M.), Umlagerung von Azoverbb. in Hydrazone 21.
Colombano (A.), Esterifizierung der Oxyazoverbb. mittels Dimethylsulfat 23.
Torrey (H. A.) u. Hunter (W. H.), Silbersalze des 2,4,6-Tribromphenols 24.
Mameli (E.), Stellung des J in den Jodguajacolen 25.
Bülow (C.) u. Weidlich (R.), [p-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäuredimethylester 26.
Fichter (F.), Fröhlich (J.) u. Jalon (M.), 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol 27.
Schultz (G.), o-Nitro-o-kresol-p-sulfosäure u. o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure 28. — o-Nitro-m-kresol-p-sulfosäure u. o-Amino-m-kresol-p-sulfosäure 29. — Sulfierung des o-Nitro-p-kresols 29.
Hantzsch (A.) u. Glover (W. H.), Konstitution und Körperfarbe von Derivv. der Dioxime des o-Benzochinons und Naphthochinons 30.
Oddo (B.), Einw. der Pyridinorganomagnesiumverbb. auf die Aldehyde 31.
Sachs (F.) u. Weigert (W.), p-Dimethylaminobenzaldehyd 32. 33. — Einw. von Organomagnesiumverbb. auf den p-Dimethylaminozimtaldehyd 34.
Curtius (Th.) u. Bollenbach (H. F.), Einw. von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure 35.
Curtius (Th.) u. Hoesch (A.), β-Nitro- u. β-Aminophthalhydrazid 36.
Jürgens (V.), m-Toluylsäure 38.
Mendelssohn-Bartholdy (P.), Derivv. von Imiden zweibasischer SS. 40.
Tiffeneau (M.), Jodhydrine und Alkyljodhydrine des Styrols 42.
Rupe (H.) u. Splittgerber (L.), Aminocampholsäuren 42.
Semmler (F. W.) u. Bartelt (K.), Teresantalsäure; Norcampher 44.
Henderson (H. J.), Drehungsvermögen von Rosmarinöl 45.
von Liebig (H.), 2,4(3,5)-Dioxytritansäurelacton und (m)-Oxytritansäurelacton 45.
Trephiliew (H.), Bromderivate der Dimethyl- und Trimethylfurandicarbonsäuren 46.
Wedekind (E.) u. Wedekind (O.), Aktivierung einer cycl. asymm. Ammoniumbase 46.
Comanducci (E.), Einw. des Grignardschen Reaktivs auf das Cinchotoxin 47.
Pellizzari (G.) u. Repetto (A.), Einw. von Bromcyan auf Hydrazin. N-Aminoguanazol 48.
Deutsch (E.), Dinitro- u. Diaminodiphenyl-α,γ-diacipiperazine 48.
Grafe (E.), Wärmetönung bei der fermentativen Spaltung der Eiweißkörper und des Leims 49.
Osborne (Th. B.) u. Clapp (S. H.), Hydrolyse des Glycinins aus der Sojabohne 50. — Hydrolyse des Globulins aus Kürbissamen 50.

Physiologische Chemie.

Guilliermond (A.), Aleuronkorn der Gramineen 50.
Guilleminot (H.), Wrkgg. der X- und Radiumstrahlen auf die Pflanzenzelle 50.
Pond (R. H.), Lösungstension und Toxität bei Lipolyse 50.
Teague (O.) u. Buxton (B. H.), Ausflockung von Anilinfarben 51. — Vorzonenphänomen 51.
Bürgi (E.), Bakterienagglutination durch normale Sera 52.
v. Liebermann (L.), Hämagglutination und Hämatolyse 52.
Lépine (R.) u. Boulud, Zucker des Blutplasmas 53.
Mc Guigan (H.), Oxydation verschiedener Zucker und die oxydierende Kraft einiger Gewebe 53.
Mathews (A. P.) u. Mc Guigan (H.), Oxydierende Kraft von Kupferacetatlsgg. 54.
Pollacci (E.), Alkal. reagierende Stoffe des Darmsaftes 54.
Delage (Y.) u. de Beauchamp (P.), Phenole bei der Parthenogenese 54.
Sollmann (T.), Perfusionsverss. an ausgeschnittenen Nieren 54.
Olivi (G.), Stickstoffhaltige Bestandteile der Leber bei ausgeschalteter Nierenfunktion 55.
Maignon (F.), Umwandlung von Glykogen in Glucose durch die Muskeln etc. 55.
Carlson (A. J.), Einw. von Cyaniden auf das Herz 55.
Wilson (Th. M.), Wrkg. von Chininsulfat auf das menschliche Blut 55.
Pigorini (L.), Giftigkeit der Silbersalze bei Fischen 56.
Guillemard (H.) u. Moog (A.), Einfluß des Höhenklimas auf den Wasserverlust des Organismus 56.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Schulz (H.), App. zur graphischen Darstellung von Gärungsvorgängen 56.
Henneberg (W.), Kulturheferassen in zusammengesetz. Nährlagg. 56.
Zettnow, (E.), Froschlaichbildungen in Saccharose enthaltenden Fll. 57.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Triollet (J.) u. Bertaut, Sterilisierung im Autoklaven von Fll. 57.
Lewin (L.), Vergiftung mit Chromverbb. 57.
Lusk (G.), Stoffwechsel bei Phosphorvergiftung 57.
Kerp (W.), Schweflige Säure in Nahrungsmitteln 58.
Hempel (W.), Behandlung der Milch 58.
Reiß (F.), Verunreinigung der Milch durch Holz- und Zinnteilchen 58.
Gerber (C.), Best. der beschleunigenden Wrkg. von Neutralsalzen des K und Na auf die Koagulation der Milch durch pflanzl. Labfermente 58.
Lange (R.), Eindringen von Bakterien in das Hühnerei 58.
Sachs-Müke, Dysenteriebasillen in Eiern 59.
Reich (R.), Ingwer 59.

Medizinische Chemie.

Ehrlich (P.) u. Franke (E.), Trypanosomenstudien 60.
Laveran (A.) u. Thiroux (A.), Therapie der Trypanosomiasen 61.

Mineralogische und geologische Chemie.

Bordas (F.), Synthese von Edelsteinen 61.
Iwanow (L. L.), Wasserhaltiges Calciumcarbonat 61.
Schaller (W. T.), Powellit u. Molybdit 62.
Böckh (H.) u. Emszt (K.), Jánosit 62.
Weinschenk (E.), Jánosit 62.
Cornu (F.), Vork. von gediegenem Cu in den Trappbasalten der Faröerinseln 63.
Tanatar (J. J.), Rubinlagerstätte 63.
Zaloziecki (R.) u. Klarfeld (H.), Opt. Aktivität der Erdöle 63.
Letalle, Meerwasser im Ärmelkanal 63.
Legendre (R.), W. von supralittoralen Sümpfen 63.
Wegner (Th.), Vork. des Salmiaks bei vulkan. Eruptionen 64.

Analytische Chemie.

Krüß (H.) u. Krüß (P.), Photometrierstative für hängendes Gasglühlicht 64.
Berg (G.), Anhydritgehalt in Gesteinen 64.
Mensio (C.), Best. von SO_3 im Wein 64.
Mayer (E. W.), Volhardsche Manganbest. 65.
Kolb (A.) u. Feldhofen (A.), Best. des Hg 65.
Paessler (J.), Best. der Milchsäure in milchsauren Salzen 66.
Becker (H.), Kältebeständigkeit des Klauenöls 66.
Härtel (F.) u. Will (R.), Pfeffer 66.
Welborn (G.), Nachw. von Strychnin bei Vergiftungen 67.

Technische Chemie.

Schreib (H.), Abwässer 68.
Woy (R.), Breslauer Grundwasserversorgung 68.
Wendel, Magdeburger Wasserverhältnisse 68.
Courmont (J.) u. Lacomme (L.), Ozonisierung des W. für Städte 68.
Luerssen (A.), Flußverunreinigung durch die Abwässer einer Zellstoffabrik 69.
Wedding (H.), Induktionsofen 69.
Schmid (A.), Entschwefelung des Fe 69.
Osann (B.), Schachtserstörung im Hochofen durch Kohlenstoff 70.
v. Ehrenwerth (J.), Menge u. Wärmeeffekt der Gichtgase von Eisenhochöfen 70.
Majima (B.) u. Chō (S.), Japan. Lack 70.
Guebhard (A.), Farbenphotographie 71.
Krais (P.), Entschlichten der Baumwolle mit Diastafor 71.
Neuberg (C.), Opt.-akt. Petroleum 71.
Fahrenheim (H.), Koksofengas und seine Heizwertkontrolle 71.
Voß u. Zinck, Elektr. Metallfadenglühlampen und hängendes Gasglühlicht 72.
Zenghelis (C.), Alte Prägestempel 72.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Alkylester der hochmolekul. Monojodfettsäuren 72*. — Silberverbb. der Nucleinsäuren u. deren Formaldehydderivate 74*.
Kalle & Co., 3-Oxy-(1)-thionaphthen 72*.
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Borsäureborneolester 73*.
Rosenberg (P.), Verb. aus Formaldehyd u. Milchzucker 73*.
Roesler (A.), Vanillin aus Guajacol 73*.
Lang (W.), Aldehyde und Chinone 73*.
Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Cumarincarbonsäure 74*.
Chemische Fabrik von Heyden, Fettsäureisobornylester aus Pinenhydrochlorid oder -bromid 74*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Indoxyl etc. 75*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Borsäuresalze des Hexamethylentetramins 75*.
Lilienfeld (L.), Indoxyl etc. 76*.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), C,C-Dialkylbarbitursäuren 76*.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Nicht hydroxylierte Chinolinderivv. der Anthrachinonreihe 76*. — Farblacke 82*.
Neue photographische Gesellschaft, Katatypische Bilder 77*.
Mewes (R.), Abscheidung schwerflüssiger Gase 77*.
Landsberg (V.), Reinigen oder Anreichern minderwertiger Eisenerze 78*.
Dünkelberg (F. W.), Geformte u. gesinterte Briketts 78*.
Faddeeff (A.) u. Katterfeld (H.), Feinen oder Frischen von fl. Roheisen 78*.

Ruhmer (E.), Konstanterhaltung der Länge eines elektr. Lichtbogens 79*.
Wagner (R.) u. Trede (H.), Thermoelement 79*.
Alexander (H.), Thermosäule 79*.
Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Legierungen zum Ersatz des Nickels 79*.
Roloff (M.) u. Wehrlin (H.), Nickelverbindung 80*.
Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Glühkörper aus schwer schmelzbaren Metallen 80*. — Elektrode für Bogenlampen 81*.
Langer (E.), Bogenlichtkohlen 80*.
Siemens (Gebr.) & Co., Metalladerkohle 80*.
Wolframlampen-Aktien-Gesellschaft, Glühfäden aus Wo etc. 80*.
Kužel (H.), Erhöhung des elektrischen Leitungswiderstandes von Metallen 81*.
Schwarz (G.), Prüfzelle zur Best. der Intensität der Röntgenstrahlen 81*.
Birkeland (K.) u. Eyde (S.), Strahlungsofen für metallurgische Zwecke etc. 81*.
Hartenstein (H. L.), Elektrischer Schmelzofen 81*.
Knueppel (C.) Körperfarben 82*.
Fireman (P.), Als Druckfarbe verwendbare Eisenoxyduloxydverbb. 82*.
Giband (J.) u. Bang (O.), Schwefelzinkfarben 82*.
Vanino (L.) u. Lambrecht (R.), Leuchtmassen 82*.
Brunet (L.), Antimonhaltige weiße Farbe 83*.
Rauhoff (J. M.), Wasserdichtheit von porösen Baumaterialien 83*.
Internationale Elektra-Lack-Werke, G. m. b. H., System Dr. Kronstein, Filtrieren von Lacken 83*.
Krebitz (P.), Umsetzung von Kalkseife in Natron- oder Kaliseife 83*.
Chemische Werke, G. m. b. H., (vorm. Dr. C. Zerbe), Seife gegen Bleivergiftung 84*.
Kreß (E.), Wassergas 84*.
Stawitz (E.), Leuchtgas aus Steinkohlen 84*.

Namenregister.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 75.
Alexander, H. 79.
Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft 80. 81.
Arnold, H. R. 17.
Auger, V. 15.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 75.
Bang, O. 82.
v. Bartal, A. 12.
Bartelt, K. 44.
de Beauchamp, P. 54.
Becker, H. 66.
Berg, G. 64.
Bertaut 57.
Birkeland, K. 81.
Bistrzycki, A. 19.
Bloch, L. 3.
Böckh, H. 62.
Bollenbach, H. F. 35.
Bordas, F. 61.
Boulud 53.
Brunet, L. 83.
Bülow, C. 26.
Bürgi, E. 52.
Buxton, B. H. 51.
Carlson, A. J. 55.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 76.
Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. 74.
Chemische Werke, G. m. b. H. (vorm. Dr. C. Zerbe) 84.
Chô, S. 70.
Clapp, S. H. 50.
Colombano, A. 23.
Colonna, E. 13.
Comanducci, E. 47.
Cornu, F. 63.
Courmont, J. 68.
Curtius, Th. 35. 36.
De Forcrand 5.
Delage, Y. 54.
Deutsch, E. 48.
Diels, O. 18.
Dimroth, O. 21.
Duclaux, J. 2.
Dünkelberg, F. W. 78.
Dufour, A. 3.
Dumanski, A. 8.
v. Ehrenwerth, J. 70.
Ehrlich, P. 60.
Emszt, K. 62.
Eyde, S. 81.
Faddeeff, A. 78.
Fahrenheim, H. 71.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 72. 74.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 76. 82.
v. Fedorow, E. 6.
Feldhofen, A. 65.
Fichter, F. 27.
Fireman, P. 82.
Fornaini, M. 5.
Franke, E. 60.
Fröhlich, J. 27.
Gaubert, P. 16.
Gentele, J. G. 9.
Gerber, C. 58.
Giband, J. & Bang, O. 82.
Glover, W. H. 29.
Gorke, H. 1.
Grafe, E. 49.
Guébhard, A. 71.
Guichard, M. 7.
Guillemard, H. 56.
Guilleminot, H. 1. 50.
Guilliermond, A. 50.
Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H. 74.
Härtel, F. 66.
Hantzsch, A. 18. 29.
Hartenstein, H. L. 81.
Hartmann, M. 21.
Hauser, O. 7.
Hempel, W. 58.
Henderson, H. J. 45.
Henneberg, W. 56.
Hoesch, A. 36.
Houben, J. 17.
Hunter, W. H. 24.
Internationale Elektra-Lack-Werke, G. m. b. H., System Dr. Kronstein 83.
Iwanow, L. L. 61.
Jaeger, F. M. 4.
Jalon, M. 27.
Jantsch, G. 8.
Jefremow, N. 14.
Jürgens, V. 38.
Kalle & Co. 72.
Katterfeld, H. 78.
Kerp, W. 58.
Klarfeld, H. 63.
Knueppel, C. 82.
Koenigsberger, J. 2.
Kolb, A. 65.
Krais, P. 71.
Krassuski, K. 16.
Krebitz, P. 83.
Kreß, E. 84.
Krüß, H. 64.
Krüß, P. 64.
Kužel, H. 80.
Lacomme, L. 68.
Lambrecht, R. 82.
Landsberger, V. 78.
Lang, W. 73.
Lange, R. 58.
Langer, E. 80.
Laveran, A. 61.
Legendre, R. 63.
Lépine, R. 53.
Letalle 63.
Lewin, L. 57.
Ley, H. 1.
v. Liebermann, L. 52.
von Liebig, H. 45.
Lilienfeld, L. 76.
Lorens, R. 3.
Luersen, A. 69.
Lusk, G. 57.
Maignon, F. 55.
Majima, B. 70.
Mameli, E. 25.
Marini, C. 4.
Mathews, A. P. 54.
Mauron, L. 19.
Mayer, E. W. 65.
Mc Guigan, H. 53. 54.
Mendelssohn-Bartholdy, P. 40.
Menschutkin, B. 6.
Mensio, C. 64.
Mewes, R. 77.
Meyer, F. 12.
Montemartini, C. 13.
Moog, A. 56.
Neuberg, C. 71.
Neue photographische Gesellschaft 77.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

Sci 1285.52

JAN 14 1931

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 1. 8. Januar.

Apparate.

H. J. Reiff, *Leuchtschilder für den Experimentiertisch bei verdunkeltem Hörsaal.* Damit bei empfindlichen Dunkexperimenten weder das Auditorium, noch der Experimentator durch eine zum Suchen von Gegenständen angezündete Lampe geblendet werden, empfiehlt der Vf. Blechschilder in Gestalt von Zahlen oder Buchstaben, die mit Leuchtfarbe bestrichen sind. Leuchtende +- und —-Zeichen für Drahtanschlüsse sind ebenfalls zu empfehlen, sowie kleine Schilder zur Bezeichnung der Stellen, an denen eine Leuchtwrkg. zu erwarten ist (Tribo- oder Chemilumineszens). Zu beziehen von ARTHUR PFEIFFER-Wetzlar. (Physikal. Ztschr. 8. 826. 1/11. [22/9.] 1907. Wetzlar.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Soltsien, *Verbesserung an Scheidetrichtern, bezw. Glashähnen.* Wenn man die Achse eines eingeschliffenen, durchbohrten Zapfens eines Glashahnes nach beiden Seiten hin erheblich verlängert, so erreicht man damit, daß die Drehung des Zapfens leichter, viel sicherer u. besser zu regulieren ist. Besonders bewähren sich derartige Scheidetrichter gut. (Pharmaz. Ztg. 52. 971. 20/11. 1907.) BLOCH.

H. Guilleminot, *Neuer Meßapparat für X-Strahlen.* Als Einheit der Intensität des Strahlungsfeldes gilt der vierfache Wert derjenigen Intensität, welche die gleiche Luminescenz hervorruft, wie 0,02 g $RaBr_2$ von der Aktivität 500000, das in kreisförmiger Oberfläche von 1 cm Durchmesser ausgebreitet ist und sich 2 cm von der fluorescierenden Oberfläche entfernt befindet. Die Einheit der Strahlungsmenge ist dann die in einer Minute von dem Strahlungsfeld mit der Intensität Eins gelieferte. Vf. beschreibt einen App., der die Einstellung u. Messung in diesen Einheiten gestattet. Außer der Fluorescenz ist auch die Widerstandsänderung des bestrahlten Se eine zur Messung u. Dosierung der X-Strahlen geeignete Eigenschaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 711—13. [28/10.* 1907.].) LÖB.

H. Ley u. H. Gorke, *Über einen Apparat zur vergleichenden Beobachtung von Fluorescenzerscheinungen.* Den Vorrichtungen, welche den Zweck haben, Fluorescenzerscheinungen von möglichst geringer Intensität sichtbar zu machen, fügen Vff. einen *Apparat* hinzu, welcher gestattet, *vergleichende Beobachtungen* auf diesem Gebiet anzustellen. Das Prinzip ist folgendes: Man erzeugt mittels einer Linse in der zu untersuchenden Fl. einen Lichtkegel u. beobachtet das senkrecht zur Richtung der erregenden Strahlen austretende Fluorescenzlicht. Zur Vergleichung der Fluorescenzerscheinungen in zwei verschiedenen Fll. werden in den beiden, mit planparallelen Wänden versehenen Gefäßen durch eine helle Lichtquelle von unten her zwei Lichtkegel erzeugt. — Durch zwei Figuren erläutern Vff. die Einrichtung des App.; geliefert wird derselbe vom Universitätsmechaniker F. KÖHLER, Leipzig-R. — Für die weitere Charakteristik der Fluorescenz ist es stets zu empfehlen, die Art des erregenden Lichtes durch Anwendung farbiger Gläser (meist blauer) oder anderer geeigneter Lichtfilter zu ändern.

Handelt es sich um Fluorescenzen von sehr geringer Intensität, so gibt man in den einen Trog die Lsg., in den anderen das Lösungsmittel. Da man die Lichtkegel beider Gefäße dicht nebeneinander beobachtet, so ist in fast allen Fällen die Entscheidung möglich, ob eine nennenswert fluorescierende Lsg. vorliegt. — Die Empfindlichkeit bestimmt man nach TSWETT mit Hilfe einer wss. Eosinlsg. Bei einer Konzentration von 10^{-6} Molen pro Liter war die Fluorescenz noch äußerst intensiv, und erst bei 3×10^{-9} Molen wurde das Ergebnis zweifelhaft. Es besteht die Möglichkeit, daß diese letzte Konzentration noch nicht die Grenze bildet, sondern daß eine intensivere Lichtquelle auch in einer stärker verd. Lsg. noch Flourescenz erzeugt. Verwendet wurde eine Bogenlampe, die bei 47 Volt Spannung mit 12 Amp. Stromstärke brannte. — Selbst in reinen Fll. (ohne Zusatz fluorescierender Stoffe) zeichnet sich ein schwacher Lichtkegel auf dunklem Hintergrunde ab, zweifellos zum Teil eine Folge diffuser Reflexion. Einigen Fll. aber scheint eine gewisse Luminescenz eigen zu sein; Bzl. zeigt einen Lichtkegel von mattbläulicher Farbe, A. einen mehr weißlichen. Die Verschiedenheit der Strahlung bleibt auch bei Einschaltung mehrerer Blauscheiben bemerkbar; sie wurde einwandfrei auf photographischem Wege erwiesen. Die für letzteren Zweck getroffene Einrichtung wird eingehend beschrieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4473—76. 9/11. [12/10.] 1907. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Duclaux, *Katalytische Funktion der Kolloide.* In einer *kolloidalen* GRAHAMschen *Ferrihydroxydlösung* (Fe_2Cl_6, n Fe_2O_3) besteht keine Beziehung zwischen der Gesamtmenge Fe und der katalytischen Wrkg. auf H_2O_2. Bei Annahme einer Rk. erster Ordnung: $\log q = \log q_0 - kt$, schwankt k mit dem Wert n. Nach dem Vf. ist das Fe_2Cl_6 der aktive Teil des Kolloids, so daß die katalytischen Wrkgg. von dem im Chlorid enthaltenen aktiven Fe bestimmt sind, d. h. die katalytische Eigenschaft ist eine Eigenschaft des Ions, während der hydrolysierte Anteil der Lsg. wirkungslos ist. Vf. sucht diese Hypothese durch Verss. zu stützen, zumal solche, bei denen durch Salzzusatz das Fe_2Cl_6 umgesetzt wird, nicht aber das Hydrat. In der Tat bewirken äußerst geringe Mengen von K_2SO_4 u. $Fe(CN)_6K_4$ starke Hemmungen der Katalyse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 802—4. [11/11.* 1907.].) LÖB.

Joh. Koenigsberger, *Über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und die Elektronentheorie derselben.* Eine große Anzahl von festen chemischen Verbb., Oxyde und Sulfide leiten den Strom wie Metalle, manche mit negativem, manche mit positivem Temperaturkoeffizienten. Ein chemischer oder physikalischer Wassergehalt kann dabei zu Komplikationen (wie unipolare Leitung, Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke und Elektrolyse) führen. Man kann die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur mit einer willkürlichen Konstanten unter Benutzung ähnlicher Temperaturkoeffizienten, wie sie für Metalle gelten, darstellen (KOENIGSBERGER und REICHENHEIM, Physikal. Ztschr. **7**. 570; C. **1906**. II. 850). Die Formel läßt sich vom Standpunkt der Elektronentheorie aus der Abdissoziation von Elektronen aus dem metallisch leitenden Körper erklären. Die Leitfähigkeit ist der Konzentration der Ionen im ccm proportional. Die Tatsache, daß die elektropositiven Elemente Leiter, die elektronegativen Isolatoren sind, läßt sich nur durch die Existenz freier negativer Elektronen erklären. Die Formel zeigt, daß es einen Punkt gibt, wo der Temperaturkoeffizient Null wird, und das Oxyd oder Sulfid sich wie ein Metall verhält. Wahrscheinlich gilt die Formel für alle festen Körper, die nicht Salzcharakter besitzen. Die Formel gilt

auch für den Widerstand der metallischen Modifikationen der *Halbmetalle* (Graphit, Si, Ti, Zr). Die Dissoziationswärme scheint in dieser Reihe mit steigendem At.-Gew. abzunehmen. Der Umkehrpunkt liegt für *Graphit* oberhalb 800°. Einigermaßen reine, durchsichtige *Oxyde* leiten ebenfalls nur metallisch; bei niedriger Temperatur lagert sich das elektrolytische Leitvermögen von eingeschlossenen Verunreinigungen darüber. Amorphe *Salze* leiten auch in scheinbar festem Zustande elektrolytisch. Die elektronentheoretischen Formeln geben für Thermokraft und Peltierwärme nur eine ungefähre Übereinstimmung mit den Versuchsresultaten, weil einzelne in die Formeln eingehende Größen nur ungenau bekannt sind. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 386—92. 30/10. [16/9.*] 1907. Freiburg i. Br.-Dresden.)
W. A. Roth-Greifswald.

L. Bloch, *Freie Weglänge und Zahl der Elektronen in den Metallen.* Auf Grund mathematischer Ableitungen (cf. Original) kommt Vf. zu dem Schluß, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen in allen Metallen Werte von gleicher Größenordnung besitzt; die besten Leiter geben die größten Werte. Die Zahlen schwanken von $1{,}5 \times 10^{-8}$ bis $0{,}7 \times 10^{-6}$, falls man die Prinzipien der kinetischen Gastheorie auf die Metalle anwendet. Bei Annahme des Wertes $1{,}88 \times 10^{7}$ für $\frac{e}{m}$ ist die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit etwa $0{,}5 \times 10^{23}$. Die Berechnung der Anzahl der Metallatome in einem ccm gestattet auch das Verhältnis der Elektronenanzahl zu der Atomanzahl auszudrücken. Dieses Verhältnis wächst mit der Leitfähigkeit der Metalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 754—57. [4/11.* 1907.].)
Löb.

Richard Lorenz, *Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.* Gegenüber den Einwänden Arndts (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3612; C. **1907**. II. 1577) stellt Vff. fest, daß die Gleichung $\lambda\eta$ = konst., auf die er seine Schlüsse aufbaut, bei den vom Vf. untersuchten Salzen empirisch nicht zutrifft, daß ferner bei der Annahme der Ionenbeweglichkeiten als umgekehrt proportional den Zähigkeiten daraus nicht die vollständige Dissoziation folgt, und daß schließlich alle Schlüsse, die sich auf Substitution der inneren Reibung an Stelle der Ionenreibung stützen, hinfällig werden, natürlich auch für Gemische von Borsäure u. Natriummetaphosphat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4378—80. 9/11. [24/10.] 1907. Zürich. Lab. f. Physik. Chem. u. Elektroch. am Polytechnik.)
Meusser.

W. Scheffer, *Mikroskopische Untersuchungen der Schicht photographischer Platten.* Die Entw. der schwarzen, das negative Bild darstellenden Körner beginnt an außerordentlich feinen Keimen, die das latente Bild darstellen. Sie befinden sich in der Umgebung von sogen. Ausgangskörnern, die sich in den Entwicklern nicht lösen. Die Entw. kommt dadurch zustande, daß sich in der belichteten u. entwickelbaren Schicht neben diesen keimtragenden Ausgangskörnern noch andere Körner befinden, die wahrscheinlich durch Elektrolyse im Entwickler gel. u. sofort wieder in anderer Form an den Keimen der Ausgangskörner als schwarzes, entwickeltes Korn niedergeschlagen werden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 490—91. 30/10. [18/9.*] 1907.)
W. A. Roth-Greifswald.

A. Dufour, *Der Einfluß des Druckes auf die Absorptionsspektra von Dämpfen.* Den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 173; C **1907**. II. 1302) mit nitrosen Dämpfen angestellten Vers. läßt Vf. solche mit *Bromdämpfen* folgen. Mit wachsendem Druck werden alle Linien verschwommen. Die Lichtabsorption im Spektrum ist für CO_2 viel größer als für Luft und Wasserstoff. Einige Linien behalten bei wachsendem Druck ihre Wellenlänge, die Mehrzahl vergrößert sie. Die Bromlinien

weisen im Gegensatz zu anderen druckempfindlichen Linien keinen Zeemaneffekt auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 757—58. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Anorganische Chemie.

D. Venditori, *Über das Verhalten der Chlorate und Perchlorate bei den Reduktionserscheinungen.* Charakteristisch für das verschiedene Verhalten von *Überchlorsäure* und *Chlorsäure* ist die Einw. von metallischem, fein verteiltem Aluminium, nur Chlorsäure wird dabei zu Salzsäure reduziert, Überchlorsäure dagegen nicht. So wurden 100 ccm einer wss. 1%ig. verd. Kaliumperchloratlsg. mit 4 ccm kons. H_2SO_4 und 1 g Aluminium behandelt, wobei lebhafte Rk. eintrat, ohne daß Chlorsäure oder HCl sich bildete. Dasselbe Verhalten zeigten Ammoniumperchloratlsgg. verschiedener Konzentration gegen H_2SO_4 und Al, wobei die Überchlorsäure offenbar an Al gebunden bleibt. Dagegen tritt bei Behandlung wss. Lsgg. von Kaliumchlorat mit H_2SO_4 und fein verteiltem metallischen Al Reduktion zu Salzsäure ein, und zwar, wie ein Vers. mit 50 ccm einer wss. 1%ig. Kaliumchloratlsg. nach Zusatz von 4 ccm reiner, kons. H_2SO_4 und 4 g Al beim 2-stdg. Erhitzen zeigte, quantitativ. Diese Beobachtungen können von Nutzen bei der quantitativen Analyse von Chloraten, wie auch in der Technik der Sprengstoffe sein. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 383—86. 21/10. [3/9.] 1907.) ROTH-Cöthen.

F. M. Jaeger, *Über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Schwefelantimons unter dem Einflusse der Lichtstrahlung.* Das spezifische Leitungsvermögen des *Antimonits* wird durch Beleuchtung mit Licht von bestimmter Wellenlänge außerordentlich stark erhöht. War eine elektrische Glühlampe von 110 Volt 16 cm vom Präparat entfernt, so stieg das Leitungsvermögen im weißen Lichte bis zu 210%, im roten bis zu 205%, im orangefarbenen bis zu 150%, im grünen bis zu 118% und im blauen bis zu 175% seines ursprünglichen Wertes, dabei war der Lichteffekt in allen 3 krystallographischen Hauptrichtungen ganz analog. Die einzelne Lichtstrahlung erzeugt keinen elektrischen Strom im Stabe. Temperaturerhöhung wirkt nur schwach und bei diversen Stäben des Minerals oft in entgegengesetzter Richtung. Bei dauerndem Durchleiten des Stromes wird der spezifische Widerstand stets kleiner. Nach Entfernen der Lichtquelle geht das Leitungsvermögen erst schnell, dann langsamer fast auf den ursprünglichen Wert zurück (Dauer ca. 20 Minuten). Schmilzt man den Körper u. läßt ihn krystallinisch erstarren, so wird der spezifische Widerstand einige tausendmal kleiner, die Lichtempfindlichkeit schwindet total und wird auch nicht zurückerhalten. Pulvert man das Mineral, so ändert sich der Widerstand nicht beträchtlich, die Lichtempfindlichkeit geht aber auch total verloren. Die ganze Erscheinung ist also wohl der makrokrystallinen Struktur eigen, durch Versuche wurde ausgeschlossen, daß sie nicht auf Verunreinigungen (etwa phosphorescierendem CaS oder SrS) beruht. Der Techniker wird die Lichtempfindlichkeit des Antimonits zu berücksichtigen haben. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 45—49. 12/11. 1907. Zaandam.) ETZOLD.

N. Parravano u. C. Marini, *Über die Unterphosphorsäure.* (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 203 und 305; C. **1906**. II. 305 und 1159.) Seitdem ist die Arbeit von ROSENHEIM, STADLER und JACOBSOHN erschienen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2837; C. **1906**. II. 1302), in der auf Grund von ebullioskopischen Bestst. am Methylester für die einfache Formel plädiert wird. Die Vff. halten ihre Ansicht, daß die Formel zu verdoppeln ist, auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen aufrecht. Zwischen einer freien S. und ihren Salzen bestehen oft ver-

wickeltere Beziehungen, als früher angenommen wurde. Die Arbeit ist sonst ein Wiederabdruck der früheren Publikationen. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 268—84. Rom. Lab. f. allgem. Chem. d. Kgl. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

N. Parravano und **M. Fornaini**, *Über die Hydrate des Natriumsulfids.* Das bekannteste der Hydrate des Schwefelnatriums ist das Novohydrat, während die Angaben über die Hydrate mit 6, $5^1/_2$, 5 und $4^1/_2$ Mol. H_2O noch vielfach lückenhaft und oft widersprechend sind. — **Novohydrat**, $Na_2S,9H_2O$. B. beim Krystallisieren der Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur. Prismen und quadratische Oktaeder. Die gesättigte Lsg. erstarrt bei —10° zum Kryohydrat, das 9,34% des wasserfreien Sulfürs enthält. Beim Schütteln im Thermostaten mit W. liefert es folgende Reihe gesättigter Lsgg.: bei 10° 13,36% Na_2S, 15° 14,36, 18° 15,30, 22° 16,2, 28° 17,73, 32° 19,09, 37° 20,98 und 45° 24,19% Na_2S, bezogen auf wasserfreies Salz auf 100 g Lsg. Bei 48,9° verwandelt sich das Novohydrat in das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$. — **Hexahydrat**, $Na_2S,6H_2O$. B. a. Man läßt einen H_2S-Strom durch eine Lsg. von NaOH in 75%ig. A. streichen, bis sich die Fl. auf 42—44° erhitzt und Krystalle ausscheidet. b. Man erhitzt eine Lsg. von 30 g NaOH in 100 g W. auf 60—65°, löst darin $Na_2S,9H_2O$, filtriert über Glaswolle und läßt ruhig auskrystallisieren. Unter 48° geht das Hexahydrat in das Novohydrat über, es liefert folgende gesättigte Lsgg.: bei 50° 26,7% Na_2S, 60° 28,1, 70° 30,22, 80° 32,95 und 90° 36,42% Na_2S. Gegen 91,5° erweicht das Hexahydrat und verwandelt sich in das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$. Dieses entsteht aus einer Lsg. von NaOH in 95%ig. A. beim Durchleiten von H_2S und Umkrystallisieren des Novohydrats aus einer NaOH-Lsg. beim Erhitzen auf 100°. Man kann also durch Umkrystallisieren des Novohydrats aus einer NaOH-Lsg., je nach der Konzentration der Lsg., die Hydrate mit 6 oder $5^1/_2H_2O$ erhalten; aus der konzentrierteren Lsg. scheidet sich das Hydrat mit $5^1/_2H_2O$ ab. Durchscheinende Nadeln. Die gesättigten Lsgg. enthalten bei 50° 28,48% Na_2S, 55° 29,27, 60° 29,92, 70° 31,38, 80° 33,95 und 90° 37,20% Na_2S. Bei 94° verwandelt sich das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$ in $Na_2S,5H_2O$. — Die graphische Darst. der Löslichkeiten der 3 Hydrate ergibt, daß das Novohydrat als feste Phase von —10 bis +48,9° existiert, daß es sich, wie bei 48,9°, in das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$, gegen 48° in das Hexahydrat verwandeln müßte, was aber nicht der Fall. Das Novohydrat bietet ein verhältnismäßig seltenes Beispiel für die Verzögerung einer Umwandlung unter Wärmeabsorption. Von 48—48,9° ist das Novohydrat labil in bezug auf das Hexahydrat. Dieses letztere ist stabil zwischen 48—91,5°, das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$ ist labil von 48,9—91,5° und stellt nur von 91,5—94° eine stabile Form dar. Die verschiedenen Ergebnisse von FINGER (POGG. Ann. **128**. 635) und SABATIER (Ann. Chim. et Phys. [5] **22**. 15) erklären sich aus der verschiedenen Konzentration der angewandten Lsgg., indem einmal ein Hexahydrat (FINGER) oder aber ein $5^1/_2$-Hydrat statt des von SABATIER angenommenen Pentahydrats entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 464—69. 6/10. 1907.) ROTH-Cöthen.

De Forcrand, *Bildungswärme des Lithiumoxyds.* Die bisherigen Angaben über die Bildungswärme des Lithiumoxyds von THOMSEN u. GUNTZ weichen stark voneinander ab. Vf. findet für Li_2O, das nach der früher angegebenen Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1321. 1402; C. **1907**. II. 577) rein dargestellt wurde, die Lösungswärme für 15° bei der Auflösung von Li_2O in 4 l W. zu —31,20 Cal., für Li die Lösungswärme unter denselben Bedingungen zu +105,52 Cal., woraus die Bildungswärme folgt: $Li_2 + O = Li_2O + 143{,}32$ Cal.

Die bei der Bindung von H_2O durch Li_2O entwickelte Wärme beträgt +22,27 Cal. Der früher vom Vf. angegebene Wert +17,04 Cal. ist zu niedrig. Für die Bil-

dungswärme aus den Elementen folgt: $Li + O + H = LiOH + 117{,}3$ Cal. Für Li_2O_2 werden die Beziehungen festgestellt:

$$Li_2O + O = Li_2O_2 + 9{,}33 \text{ Cal.}; \qquad Li_2 + O_2 = Li_2O_2 + 152{,}65 \text{ Cal.}$$

Letzterer Wert entspricht einer Dissoziationstemperatur von 349°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 702—5. [28/10.* 1907.].) LÖB.

B. Menschutkin, *Über Krystallisation und Schmelztemperatur molekularer Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids.* (Forts. von C. **1903**. II. 1237; **1906**. I. 334. 335. 646. 647. 1868. 1869; II. 1481. 1715. 1719. 1838. 1839. 1840.) Abschließend seine ausgedehnten Unterss. über die komplexen Verbb. des $MgBr_2$ und MgJ_2 mit verschiedenen organischen Verbb., betont Vf. nochmals die von ihm beobachteten Regelmäßigkeiten, daß nämlich die Krystallisationsfähigkeit jener Molekelkomplexe mit der Krystallisationsfähigkeit der betreffenden organischen Verbb. zusammenhängt, und daß die FF. dieser Komplexe denselben Gang wie die FF. der sie zusammensetzenden organischen Verbb. aufweisen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 814—23. 1/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

E. v. Fedorow, *Die krystallinischen Umwandlungen und das Wachsen in einem festen Mittel.* U. Mk. wurde beobachtet, daß sich aus *Bittersalzlsg.* zunächst eine labile Modifikation $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ ausschied, die nicht die Nadelform des gewöhnlichen Bittersalzes und viel stärkere Doppelbrechung als dieses aufwies. In einem gewissen Moment erschienen dann die Nädelchen, verbreiteten sich rasch und zehrten die vorher gebildeten schönen Krystalle völlig auf. Die genauere Unters. zeigte, daß bei der Berührung der labilen mit der stabilen Modifikation sich ein wenig Fl. absondert, so daß das scheinbare freie Wachsen des festen Körpers in einem festen Mittel also eine Fiktion ist und jener tatsächlich in einer Fl. wächst. Annuaire géol. et minéral. de la Russie **7**. 142—44; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 92—93. 12/11. 1907. Petersburg. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

M. A. Orlow, *Über ein neues Neodymsalz.* Erwärmt man in W. suspendiertes *Neodymhydrat* mit einer wss. Lsg. von *Uranylacetat* auf dem Wasserbade, so verwandelt sich der rötliche, schleimige Nd. in ein schweres, krystallinisches, gelbes Pulver von der Zus. $Nd_2(U_2O_{10})_3 \cdot 18H_2O$. Ähnlich verhalten sich *Praseodymhydroxyd*, unreines *Didymhydroxyd* und wasserfreies, in H geglühtes *Neodymoxyd*. Ein *Aluminiumuranat* konnte so nicht dargestellt werden. — Die von SZILARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 1145; C. **1907**. I. 612) gewonnene *Thorium-Uran-Verb.* gehört vielleicht zu derselben Klasse der Uranverbb. — Aluminium- und Chromhydrat lösen sich beim Erwärmen in einer Urannitratlsg. auf; Cr bleibt beim Erkalten gel., das Aluminiumhydrat fällt gelatinös aus. Die *basischen Eigenschaften des Uranyls* sind also schwächer als die des *Neodyms*, etwas stärker als die des *Aluminiums*. (Chem.-Ztg. **31**. 1119. 9/11. 1907.) BUSCH.

G. Urbain, *Ein neues Element: das Lutecium, erhalten durch Zerlegung des Ytterbiums von Marignac.* Vf. hat etwa 50 g MARIGNACscher Ytterbiumerde, gewonnen durch Fraktionieren von Yttererden nach dem Nitratverf., von neuem der fraktionierten Krystallisation aus HNO_3, D. 1,3, unterworfen, wobei die ersten Fraktionen, welche noch in geringem Maße das Absorptionsspektrum des Thuliums zeigten, entfernt wurden. Der Rest, die anscheinend reine Ytterbiumerde, wurde in Sulfat verwandelt und der Atomgewichtsbest. unterworfen. Hierbei ergab sich, daß das At.-Gew. nicht konstant war, sondern allmählich von 169,9 auf 173,8 stieg, daß also die vorliegende Ytterbiumerde aus einem Gemisch bestand. Den Haupt-

bestandteil bildete das im Gegensatz zum MARIGNACschen Ytterbium *Neo-Ytterbium* genannte Element, At.-Gew. annähernd 170, während der Rest aus einem neuen, vom Vf. *Lutecium* genannten Element, At.-Gew. nicht wesentlich über 174, bestand. In dem Bandenspektrum des alten Ytterbiums von LECOQ DE BOISBAUDRAN charakterisieren die Bänder α (λ = 559—552) u. β (λ = 576—568,5) wahrscheinlich das Neo-Ytterbium, das Band γ (λ = 517,5—513) das Lutecium.

Die Luteciumfraktion (die am leichtesten l. Nitrate) zeigt im Bogen- u. Funkenspektrum eine große Anzahl von Linien von sehr großer Stärke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 759—62. [4/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

Otto Hauser, *Über die Einwirkung von Alkohol auf Zirkonsulfat.* Vf. untersucht im Anschluß an seine früheren Arbeiten über *Zirkonsulfat* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2024; Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 185; **54**. 196; C. **1904**. II. 85; **1905**. II. 102) den Nd., der entsteht, wenn man frisch bereitete Lsgg. von Zirkonsulfat mit A. versetzt. Nach den bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand schien es, als ob Zirkonsulfat im Gegensatz zu anderem Metallsalzlsgg. durch wss. A. stärker zers. wurde, als durch reines W. Vf. zeigt in der vorliegenden Arbeit, daß die primär durch A. entstehenden Ndd. gar keine konstante Zus. haben, sondern je nach Temperatur u. Konzentration variieren. Die Ndd. sind also keine chemischen Individuen, sondern Kolloidverbb. Die mit A. erhaltenen Ndd. sind, wenn sie nicht aus allzu verd. Lsgg. gefällt worden sind, in wenig W. ll., was dem Vorhandensein eines basischen Salzes widerspricht. Verdünnt man jedoch die Lsg. in wenig h. W. mit viel W., so entsteht ein flockiger Nd., der die feste Zus. $3ZrO_2, 2SO_3, 8^1/_2H_2O$ besitzt, was ungefähr den Beobachtungen von BERZELIUS entspricht. Die von ENDEMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **11**. 219) angegebene Verb. $7ZrO_2, 6SO_3$ ist aus der Literatur zu streichen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 363—67. 12/10. 1907. Charlottenburg. Anorg. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

Marcel Guichard, *Über die Jodierung gewisser Elemente im Vakuum.* Zur Darst. von *wasserfreiem Eisenjodür*, z. B., bringt man in ein an einem Ende geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase Eisendraht u., durch einen kleinen Bausch von ausgeglühtem Asbest davon getrennt, Jod, zieht die Röhre aus, evakuiert sie, erhitzt das Fe zur Austreibung der in demselben enthaltenen Gase auf 500° und schmilzt die Röhre zu. Man neigt den das Jod enthaltenden Teil der Röhre etwas nach unten und erhitzt die das Fe enthaltende Hälfte in einem Gasofen auf 500°, die andere, das Jod enthaltende Hälfte in einem Luftbade, noch besser in einem durchlöcherten Block aus Gußeisen auf 180°, wobei sich die B. des wasserfreien, krystallinischen, dunkelroten Eisenjodürs langsam vollzieht, ohne daß der Druck im Inneren der Röhre 1 Atm. übersteigt. — In analoger Weise wurde *wasserfreies Nickeljodid* in dunkelgrauen Blättchen und ein noch näher zu untersuchendes *Uranjodid* erhalten.

Handelt es sich um die Darst. leicht flüchtiger Jodide, deren Dämpfe sich mit den Joddämpfen langsam mischen u. so den Zutritt der letzteren zu dem anderen Element verhindern, so verwendet man Röhren, die an 3 Stellen auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden. Diese Röhren sind an beiden Enden in einer Länge von 12 ccm leicht nach unten gebogen. Das eine Ende, welches das Jod enthält, wird auf 180°, der mittlere, 35 cm lange, horizontale Teil der Röhre, welcher die zu jodierende Substanz enthält, auf 500° erhitzt, während das andere Ende der Röhre, welches das entstehende Jodid aufnehmen soll, auf 15° gehalten wird. Nach dieser Arbeitsweise läßt sich *Siliciumjodid*, SiJ_4, u. *Aluminiumjodid* leicht darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 807—8. [11/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

A. Dumanski, *Das kolloidale Eisenhydroxyd und Harnstoff.* In seinen früheren Unterss. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 1067; **37**. 213. 502; **38**. 519; C. **1905**. I. 68. 1551; II. 811; **1906**. II. 1474) versuchte Vf. zu beweisen, daß die Koagulationserscheinungen der Kolloide durch Elektrolyte, auf den osmotischen Druck dieser letsteren zurückzuführen sind. Vorliegende Unters. zeigt, daß die Koagulationswirkungen der Nichtelektrolyte ebenfalls durch ihren osmotischen Druck bewirkt werden. Auf Grund dieser Experimentalunterss. entwirft Vf. folgendes Bild des *Koagulationsmechanismus: Kolloidale Lsgg.* sind nichts anderes als Suspensionen von Kolloidbläschen, die mit einer Hülle umgeben sind. Wird in einer derartigen Kolloidlsg. ein Krystalloid aufgelöst, so verteilt es sich zwischen dem Lösungsmittel und den Kolloidbläschen. Er wird in den Kolloidbläschen angesammelt, u. sobald sein osmotischer Druck in denselben einen gewissen Maximalbetrag erreicht, platzt die Hülle dieser letsteren, und das Kolloid fällt aus. In konz. Kolloidlsgg. nimmt durch Zusatz eines Krystalloids das Volumen der Krystalloidbläschen derart zu, daß sie das ganze Lösungsmittel unter B. eines Gelees ausfüllen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 743—51. 1/10. 1907. Kiew. Chem. Lab. d. Polytechnikums.)

V. ZAWIDZKI.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniake.* IV. Mitteilung. *Tetraäthylendiamindiaquotetrolkobaltodikobaltisalze*, $\left[Co^{II}\begin{matrix}(OH_2)_2\\(HO)_2\end{matrix}Co^{III}\,en_2)_2\right]X_4$, experimentell bearbeit von **G. Jantsch**. Es wird eine neue, ebenfalls zu den Olmetallammoniaken gehörige, mehrkernige Äthylendiaminkobaltiakreihe beschrieben (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2103; C. **1907**. II. 21). Die Salze dieser Reihe entstehen immer, wenn äthylendiaminhaltige Lsgg. von Kobaltosalzen der Luftoxydation unterworfen werden, mit guten Ausbeuten jedoch nur beim Sulfat oder Chlorid. Die Salze sind bläulichrot, mit Ausnahme des Sulfats in W. ll. und darin veränderlich. Sie enthalten auf 3 Co 4 en; das komplexe Radikal $[Co_3\,en_4]$ ist daher vierwertig. Bei Einw. von z. B. HCl, KSCN etc. entstehen immer Diäthylendiaminkobaltisalze, auf 3 Co 2 Mole und 1 Mol Kobaltosalz. 2 Co hatten also je 2 Äthylendiaminmoleküle, das dritte keins. Da sich bei der Spaltung der Salze mit HCl kein Halogen entwickelt, so ist das letstere zweiwertig. Die Summe der Co-Valenzen ist 8, für den inneren Zusammenhalt müssen 4 verbraucht werden. In welcher Weise ergibt die Spaltung mit HCl. Da die Säurereste sämtlich ionisierbar sind, und sämtliche Salze mindestens 2 W. enthalten, so ist anzunehmen, daß die am zweiwertigen Co freien Koordinationsstellen durch H_2O besetzt sind, was zu folgendem Konstitutionsbild führt $\left[Co^{II}\begin{matrix}(OH_2)_2\\(HO\\(HO\end{matrix}>Co\;en_2\right)_2\right]X_4$. Wahrscheinlich sind diese Verbb. Zwischenprodd. der früher beschriebenen Hexolsalze. Das den Verbb. zugrunde liegende Kobaltokobaltihydroxyd, $Co_3(OH)_8$, entsteht in analoger Weise, so daß seine Konstitution wahrscheinlich dieselbe wie die der hier zu beschreibenden Verbb. ist.

Experimenteller Teil. Darst. des *Chlorids* aus $CoCl_2$. Man versetzt eine Lsg. von 118 g $CoCl_2$ in 150 ccm W. mit 300 g 10%ig. en (Äthylendiamin), filtriert die entstandene Lsg. und läßt sie sich an der Luft oxydieren. Auf Zusatz von NaCl entsteht ein Nd. zweier Salze, von denen das rote das gesuchte, weniger l. ist, und aus seinen hellroten, schwach bläulichen Nädelchen besteht. Aus dem Waschwasser des Nd. entstehen orangegelbe Krystalle von Triäthylendiaminkobaltchlorid. — Darst. des Sulfats aus 145 g $CoSO_4$, gel. in 180 W. und 300 g 10%ig. en, rote, nadelige Krystalle, die zur Reinigung durch $BaCl_2$ in das Chlorid übergeführt und aus dessen Lsg. wieder durch Na_2SO_4 gefällt wurden. — Sulfat, $\left[Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(OH)_2\end{matrix}Co\,[en_2]_2\right]SO_4)_2 + 5H_2O$, bläulich hellrosa Nadeln. — Sulfat mit $7H_2O$ entsteht aus der Lsg.

des Chlorids durch Na_2SO_4 hellrote Nadeln. — *Dithionat*, $[(H_2O)_2Co[(HO)_2Co\,en_2]_2](S_2O_6)_2 + 2H_2O$, bläulich hellrotes, in W. swl. Pulver. — *Chloroplatoat*, $[(H_2O)_2Co[(HO)_2Co\,en_2]_2](PtCl_4)_2 + 2H_2O$. B. aus der Lsg. des Chlorids und Kaliumchloroplatoat, krystallinischer Nd. — *Jodid*, $[(H_2O)_2Co[(HO)_2Co\,en_2]_2]J_4 + 2H_2O$, bräunlichrotes, mikrokrystallines, in W. wl. Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4426—34. 9/11. [Okt.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniake.* V. Mitteilung. Über Oktammindioldikobaltisalze. Hydroxoaquotetramminsulfat verliert bei 100° $1\frac{1}{2}\,H_2O$, nimmt neben W. dann wieder an feuchter Luft $1\,H_2O$ auf unter B. von $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]SO_4$. Dem Vf. ist jetzt nach vielen Verss. gelungen, zu l. Verbb. aus diesem Salze zu gelangen, da sich herausstellte, daß Ammoniumsalze lösend wirken. So wird das Sulfat durch NH_4Cl in ein in NH_4Cl-Lsg. fast unl., in W. l. Verb. verwandelt, die durch NH_4Cl wieder fällbar und durch Fällungsmittel in andere Salze übergeführt werden kann. Die Unters. hat ergeben, daß die von JÖRGENSEN angenommene Konstitution nicht zutrifft. Sämtliche negative Gruppen sind ionisierbar bei der Zus. $HO\cdot Co(NH_3)_4X_2 = \left[HO{>}Co(NH_3)_4\right]X_2$. Die Hydroxylgruppe addiert kein H aus wss. Säurelsgg., die wss. Lsgg. reagieren nicht alkal. Daraus ist zu schließen, daß die Hydroxogruppen Sauerstoffnebenvalenzen bestätigen in folgender Weise: $O_4S\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\HO\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]SO_4$, also in der Art der Hexoltetrakobalti- und Tetroltrikobaltisalze. Das Sulfat dieser Reihe ist schon von GENTELE (Journ. f. prakt. Chem. [1] **3**. 130) u. JÖRGENSEN (Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**. 70) erwähnt, bezw. beschrieben worden. Interessant ist die Isomerie zwischen Oktammindioldikobaltisalzen u. Hydroxoaquotetramminkobaltisalzen, z. B.

$$\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Br_2 \quad \text{und} \quad \left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Br_4 + 2H_2O$$

$$\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]S_2O_6 \quad \text{und} \quad \left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](S_2O_6)_2 + 2H_2O.$$

Experimenteller Teil. *Clorid*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl_4 + 4H_2O$. B. aus 5 g entwässertem Sulfat, 25 g W., 10 g NH_4Cl, dunkelrubinrote, glänzende Krystallchen, die mit NH_4-Oxalat in wss. Lsg. einen krystallinischen, roten Nd., mit K_2HPO_4 dunkelorangerote Blättchen liefern. — *Bromid*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Br_4 + 4H_2O$. B. aus dem vorigen in wss. Lsg. mit KBr glänzende, dunkelrubinroter, in W. ll. Nd. — *Nitrat*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](NO_3)_4$. Bildung analog wie voriges mit $NaNO_3$, hellcarminroter, krystallinischer Niederschlag. — *Rhodanat*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](SCN)_4$. B. analog wie voriges mit KSCN. Kleinkrystallin. violettdunkelrubinroter Nd. — *Dithionat*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](S_2O_6)_2 + 2H_2O$, analog wie voriges mit $Na_2S_2O_3$, hellviolette Nädelchen. — *Sulfat*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(H_3N)_4\right](SO_4)_2 + 2H_2O$, violette Nädelchen.

Darst. des Chlorids aus dem basischen Salz von J. G. Gentele. Das Ausgangsmaterial wurde nach der von JÖRGENSEN angegebenen Methode durch Luftoxydation einer ammoniakalischen Lsg. von $CoSO_4$ dargestellt. Die Krystalle wurden mit W. verrieben, bis sich nichts mehr löst, der Rückstand mit der doppelten

Gewichtsmenge NH_4Cl und W. behandelt, dann nach Absaugen der NH_4Cl-Lsg. in W. gel. und durch NH_4Cl ausgefällt. Aus der wss. Lsg. der gefällten Verb. entsteht durch NH_4Br gelbes, krystallines Hexamminkobaltbromid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4434—41. 9/11. [Okt.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Zur Konstitution basischer Salze und analog konstituierter Komplexsalze.* I. Mitteilung. Verfasser hat gezeigt (siehe vorstehendes Referat und frühere), daß gewisse Metallhydroxydverbindungen fähig sind, mit ihren Hydroxylgruppen in komplexe Verbindungen einzutreten, was sich etwa folgendermaßen formulieren läßt: $X\left(A_4Co\begin{matrix}OH\\ \\ OH\end{matrix}>MeXm\right)$, wobei die Metallhydroxyle dieselbe Rolle wie Äthylendiamin in den Äthylendiaminmetallsalzen spielen. Wenn auch die Metallatome und die NH_3-Gruppen auf die Komplexbildungstendenz von Einfluß sein werden, so werden sie sie doch prinzipiell nicht ändern, so daß den Hexol-, Tetrol-, Diol-Verbb. der Kobaltammoniake auch NH_3-freie Verbb. mit folgenden komplexen Radikalen entsprechen:

$$\left[Me\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Me\right)_3\right] \qquad \left[Me\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Me\right)_2\right] \qquad \left[Me\begin{pmatrix}OH\\ OH\end{pmatrix}Me\right)\right],$$

in denen die Metallatome noch Wassermoleküle enthalten können.

Beim Studium der basischen Salze hat Vf. eine weitgehende Bestätigung seiner Vermutung gefunden, die zunächst für Hexolsalze gezeigt wird.

a) Hexolsalze. 1. mit vier gleichen Metallatomen. Folgende, in Koordinationsformeln geschriebene Salze sind bekannt. α) *Calciumsalze*, $\left[Ca\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Ca\right)_3\right]Cl_2 + 13H_2O$; $\left[Ca\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Ca\right)_3\right]Br_2 + 13H_2O$; $\left[Ca\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Ca\right)_3\right]J_2 + 13H_2O$; $\left[Ca\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Ca\right)_3\right](CN)_2 + 12H_2O$. Einige Forscher haben durchweg $12H_2O$ angegeben. Sämtliches W. wird beim Trocknen abgegeben, wobei die Verbb. $\left[Ca\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Ca\right)_3\right]X_2$ entstehen. Beim Behandeln der Verbb. mit wenig W. wird $Ca(OH)_2$ abgeschieden. — b) *Magnesiumsalze*, $\left[Mg\begin{pmatrix}OH\\ OH\end{pmatrix}Mg\right)_3\right]Br_2 + 9H_2O$, verliert beim Trocknen $6H_2O$. — c) *Zinksalze*, $\left[Zn\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Zn\right)_3\right]SO_4$, wasserfrei u. mit 3, 5, $7H_2O$; $\left[Zn\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Zn\right)_3\right](NO_3)_2$, wasserfrei und mit $1H_2O$; $\left[Zn\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Zn\right)_3\right]Cl_2$; $\left[Zn\begin{pmatrix}OH\\ OH\end{pmatrix}Zn\right)_3\right]\begin{matrix}CO_3\\ CO_3\end{matrix}>Zn$. Letzteres ist künstlich erhalten worden, wie eine Anzahl analog zusammengesetzter Salze mit zweibasischen SS. entsteht, und ist auch Bestandteil des Minerals Hydrozinkit. — d) *Kupfersalze*, $\left[Cu\begin{pmatrix}OH\\ OH\end{pmatrix}Cu\right)_3\right]Cl_2$, in der Natur als Atakamit, krystallisiert rhombisch bipyramidal; $\left[Cu\begin{pmatrix}OH\\ OH\end{pmatrix}Cu\right)_3\right]Br_2$, synthetisch, dem vorigen ähnlich. $\left[Cu\begin{pmatrix}OH\\ OH\end{pmatrix}Cu\right)_3\right](NO_3)_2$, natürlicher *Gerhardtit*, auch künstlich dargestellt, rhombisch bipyramidal. $\left[Cu\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Cu\right)_3\right]SO_4$. — *Brochantit*, rhombisch pyramidal; $\left[Cu\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Cu\right)_3\right]SO_4 + H_2O$. — *Lampit*, rhombisch bipyrimidal, $\left[Cu\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Cu\right)_3\right](NO_2)_2$, federartig gruppierte Krystallnadeln. — $\left[Cu\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Cu\right)_3\right](ClO_3)_2$. — $\left[Cu\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Cu\right)_3\right](JO_4)_2 + 4H_2O$, mkr. Krystalle. — $\left[Cu\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Cu\right)_3\right]S_2O_6$. — e) *Kobaltsalze*, $\left[Co\begin{pmatrix}HO\\ HO\end{pmatrix}Co\right)_3\right]Cl_3$, künstlich er-

halten. — $\left[Co\begin{pmatrix}HO\\HO\end{pmatrix}Co\right)_3]CO_3$. B. aus konz. Lsgg. von $Co(NO_3)_2$ + Kalkspat. — $\left[Co\begin{pmatrix}HO\\HO\end{pmatrix}Co\right)_3]\begin{matrix}CO_3\\CO_3\end{matrix}Co$, durch Einw. von konz. $Co(NO_3)_2$-Lsgg. auf Aragonit.

2. Hexolsalze mit zwei verschiedenen Metallatomen. Hexolsalze können aufgefaßt werden als Verbb., in denen $6H_2O$ durch 3 Mol. $Me(OH)_2$ ersetzt sind, oder als Me-X_2-Salze, an die trimolekulares Metalldihydroxyd angelagert wird, etwa wie $Me_3(OH)_4Me<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}MeX_2$. Letztere Auffassung läßt voraussehen, daß das Metalldihydroxyd sich als Ganzes an Salze davon verschiedener Metalle wird anlagern können. Solche Verbb. sind von MAILHE beschrieben, z. B. $Cu_3(OH)_4Cu<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}ZnCl_2 + H_2O$; $Cu_3(OH)_4Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}CoBr_2 + H_2O$; $Cu_3(OH)_4Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}NiCl_2 + H_2O$; $Cu_3(OH)_4Cu<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Mn(NO_3)_2$. Bemerkenswert sind die Isomorphieerscheinungen an den Hexolsalzen. Die Tatsache, daß die Hexoltetrametallsalze beim Behandeln mit W. in Metalldihydroxyde übergehen, weist darauf hin, daß die Metalldihydroxyde nur selten in monomolekularer, meist in polymolekularer Form bestehen.

b) Komplexsalze, die sich von den Hexolsalzen ableiten. Dies sind Verbb., entstanden durch Ersatz von H der OH-Gruppen durch Radikale R nach dem Typus $\left[Me\begin{pmatrix}RO\\RO\end{pmatrix}Me\right)_3]X_2$. Führt man an Stelle von R Säureradikale ein, so erhalten wir die Formeln von Komplexsalzen, die zum Teil chemisch (R = AsO), zum Teil mineralchemisch (R = PO_2Me, AsO_2Me, VO_2Me) interessant sind. Von der Gruppe des Schweinfurter Grüns ist z. B. $\left[Cu\begin{pmatrix}AsO_2\\AsO_2\end{pmatrix}Cu\right)_3](OCOH)_2$; $\left[Cu\begin{pmatrix}AsO_2\\AsO_2\end{pmatrix}Cu\right)_3](OCOCCl_3)_2$ und viele andere. — Von der zweiten Gruppe Apatit kennt man 1. *Phosphatapite*, z. B. $[Ca_3(PO_4)_2]_3CaF_2$; $[Ba_3(PO_4)_2]_3BaF_2$; $[Cd_3(PO_4)_2]_3CdCl_2$; $[Ca_3(PO_4)_2]_3CaCO_3$, das den Hauptbestandteil der Knochen bildet und als *Podalit* aufgefunden worden ist. — 2. *Arseniatapatite*, z. B. $[Ca_3(AsO_4)_2]_3CaF_2$; $[Ba_3(AsO_4)_2]BaJ_2$; $[Mn_3(AsO_4)_2]_3MnBr_2$. — 3. *Vanadatapatite*, $[Ca_3(VO_4)_2]_3CaF_2$; $[Cd_3(VO_4)_2]_3CdJ_2$; $Pb_3(VO_4)_2]_3PbBr_2$. Wie von den Hexolsalzen, kennt man entsprechend abzuleitende Verbb. der Diolsalze. Dazu gehört die Wagneritgruppe $\begin{matrix}MgO_2P\cdot O\\Me<\\MgO_2P\cdot O\end{matrix}>MgF_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4441—49. 9/11. [Oktober] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

W. Tichomirow, *Untersuchung der Gleichgewichte in Systemen aus Wasser, Mercurichlorid und Kaliumchlorid.* Vf. bestimmte nach dem VAN'T HOFFschen Verf. die Löslichkeit der Gemische von $HgCl_2$ mit KCl in W. bei 20° und erhielt folgende Werte:

	100 g Wasser lösen bei 20°.								
g $HgCl_2$	0	2,1	5,97	10,28	13,06	15,76	18,00	19,33	20,33
g KCl.	34,41	35,32	36,35	37,87	38,77	39,66	40,80	41,33	40,70
Bodenkörper . .	(*A*)			→ KCl →				(*B*)	←
g $HgCl_2$	21,98	24,30	27,71	30,63	35,16	38,56	39,34	41,15	42,84
g KCl.	38,72	37,72	36,80	35,54	34,34	34,13	34,18	34,21	34,12
Bodenkörper . .			←	$HgCl_2 \cdot 2KCl$	←				(*C*)

g $HgCl_2$	42,38	39,10	34,83	29,00	26,12	25,70	22,87	20,60	20,17
g KCl.	33,23	30,32	26,31	20,35	17,57	17,13	15,00	11,37	9,88
Bodenkörper . .				← $HgCl_2 \cdot KCl$ ←					

g $HgCl_2$	19,93	21,24	22,03	24,70	25,48	26,41	26,00	25,66	25,24
g KCl.	8,95	8,17	7,78	7,46	7,43	7,39	7,09	6,71	6,31
Bodenkörper . .		← $HgCl_2 \cdot KCl$ ←				(*D*)	$2HgCl_2 \cdot KCl$ ←		

g $HgCl_2$	25,14	25,13	25,14	25,16	22,17	16,91	15,72	11,63	(7,39)
g KCl.	5,79	5,60	5,12	4,84	4,05	2,87	2,39	1,12	0
Bodenkörper . .	$2HgCl_2 \cdot KCl$ ←			(*E*)	← $HgCl_2$ ←				(*F*)

Die gleichzeitig ausgeführten Analysen der Bodenkörper ergaben, daß in den einzelnen Teilen der Löslichkeitskurve, welche durch die Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D*, *E* und *F* gekennzeichnet sind, folgende Verbb. als Bodenkörper auftreten: längs *AB* KCl, längs *BC* $HgCl_2 \cdot 2KCl$, längs *CD* $HgCl_2 \cdot KCl$, längs *DE* $2HgCl_2 \cdot KCl$ u. längs *EF* $HgCl_2$. Schließlich erwies sich Punkt *B* als sog. Krystallisationsendpunkt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 731—43. 1/10. 1907. Petersburg. Univ.-Lab.)

v. Zawidzki.

A. v. Bartal, *Über Lanciens radioaktive Molybdänverbindung.* (Vgl. Lancien, C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1434; C. **1907**. II. 784.) Vf. bestätigt die Angaben bezüglich der Darstellung. Das vollständige Auswaschen des Niederschlags, bezw. die Trennung von NH_4NO_3 bereitet Schwierigkeiten. Auch die im Dunkeln hergestellte Verbindung besitzt schwach gelbliche Farbe. Die Aktivität des Produktes (Molybdot) ist vollkommen gleich der des Uranylnitrats, aus welchem es gewonnen wurde. Dieser Nachweis ließ sich führen durch Verwendung eines *aktiven* und eines fast *inaktiven Uranylnitrats;* letzteres lieferte ein *Uranylmolybdat*, welches ebenfalls beinahe gar keine Aktivität besaß. Die Verwendung von Natriummolybdat an Stelle des Ammoniummolybdats ändert an den Eigenschaften des Uranylmolybdats nichts. Hinsichtlich der Aktivität der Verb. spielt das Molybdän gar keine Rolle; mit genau demselben Erfolg kann man es durch eine ganze Anzahl anderer Verbb., bezw. Radikale ersetzen. — Die Stärke der Aktivität der einzelnen Versuchsproben wurde durch Messung der Leitfähigkeit, sowie durch die Einw. auf die photographische Platte verglichen. Selbst das aktivere Uranylmolybdat gibt bei 12-stdg. Einw. auf die Platte nur ganz schwache Wrkg., während nur einigermaßen reines Radiumbromid schon bei 30 Sekunden Einwirkungsdauer ein überexponiertes Bild liefert. (Chem.-Ztg. **31**. 1156—57. 20/11. 1907. Budapest. Chem. Zentralversuchsstation.)

Jost.

Fernand Meyer, *Einwirkung von Natrium- und Bariumsuperoxyd auf Gold. Aurate.* Wird Na_2O_2 in einem Ni-Tiegel geschmolzen und gefälltes Gold in die Schmelze eingetragen, so tritt eine lebhafte Rk. ein. Nimmt man nach 10 Minuten langem Erhitzen die M. in W. auf und filtriert das gebildete Nickeloxyd und das unverändert gebliebene Au ab, so erhält man eine grünlichgelbe Lsg. von Natriumaurat, überschüssigem NaOH u. Na_2CO_3, welch letzteres durch die Einw. der CO_2 der Luft und der Flammengase auf die Schmelze entstanden ist. Bariumsuperoxyd reagiert in der gleichen Weise, aber weniger vollständig, wie das Na_2O_2. — Durch Zers. der Auratlsgg. mittels H_2SO_4 unter den von Frémy angegebenen Vorsichtsmaßregeln erhält man das *Aurihydrat*, welches die Zus. $Au_2O_3 \cdot 3H_2O$ u. in Übereinstimmung mit den Formeln der Aurate die Formel $Au_2O_3(OH)_2 \cdot 2H_2O$ besitzt. Durch Behandeln dieses Aurihydrats (*Goldsäure*) mit Natron- u. Kalilauge unter Ausschluß der atmosphärischen CO_2, Eindunsten der Lsgg. im Vakuum im Dunkeln, Sammeln der sich abscheidenden, hellgrünen Nadeln, bezw. durch Einw. der Erdalkalien auf

die Lagg. der Alkaliaurate, Sammeln, Waschen und Trocknen der hellgrünen Ndd. bei Lichtabschluß wurden die stets etwas carbonathaltigen Aurate $(AuO_2)_2M_2'$, bezw. $(AuO_2)_2M''$ erhalten.

Die Aurate sind in trockenem Zustande in der Hitze beständig; ihr Wassergehalt ist schwer zu bestimmen; in frisch gefällter Form sind die Erdalkaliaurate beinahe gelatinös u. in W. wl., während sich aus dem Filtrat später ein krystallinisches, in W. nur noch zu 1‰ l. Hydrat abscheidet. Die Entwässerung der Aurate vollzieht sich langsam im Vakuum bei Lichtabschluß u. geht beim K-, Ba-, Sr- u. Ca-Aurat bis zu 6, beim Na-Aurat bis zu 2 Mol. W. In gel. Form werden die Aurate durch Hitze u. Licht unter Abscheidung von violettschwarzem, in HCl l. *Goldoxydul*, Au_2O, zers. SO_2 scheidet aus den Lagg. der Aurate metallisches Au ab, A. reduziert die Aurate in der Hitze langsam unter B. von Au und Aldehyd. Verd. H_2SO_4 und HNO_3 bilden die entsprechenden Alkali- oder Erdalkalisalze und Goldsäure, HCl löst die Aurate unter B. von Goldchlorid und Alkali-, bezw. Erdalkalichlorid. Trockene organische Substanzen, wie z. B. Papier, bilden mit den Auraten in der Hitze explodierende Gemische. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 805—7. [11/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

C. **Montemartini** und E. **Colonna**, *Wirkung der Salpetersäure auf einige Legierungen.* Nach früheren Arbeiten des einen der Vff. (Mem. d. R. Acc. d. Sc. d. Torino **1902**; Gaz. chim. ital. **32**. I. 250; C. **92**. II. 30. 313) bestehen zwischen der Natur der *Einwirkungsprodd. von HNO_3 auf Metalle* und der Fähigkeit dieser Metalle W. zu zersetzen, innere Beziehungen. Daran anknüpfend und veranlaßt durch die Arbeit von STANSBIE (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 1071; C. **1907**. I. 324) und durch die Beobachtung, daß sich bei der Einw. von HNO_3 auf Metalle mehr H entwickelt, als sich theoretisch berechnen läßt, studierten die Vff. weiterhin die Veränderlichkeit der Reduktionsprodd. der HNO_3 bei der Einw. derselben in verschiedener Konzentration auf Legierungen. Bei den Verss. wurden Zn-Legierungen angewendet, die ca. 10% eines anderen Metalls enthielten. Es wurde jedesmal eine quantitative NH_3-Best. ausgeführt. Die in folgender Tabelle angegebenen Werte sind die Durchschnittsmengen NH_3, die 1 g der betreffenden Legierung mit der bezeichneten Menge HNO_3 von der angegebenen Konzentration entwickelte. Die Versuchstemperatur betrug 7—10°:

HNO_3	Zn + Mg	Zn + Al	Zn + Cd	Zn + Bi	Zn + Sn	Zn + Cu	Zn + Ag
2500 ccm 0,25%	0,005 41	0,002 53	0,002 46	0,021 42	0,037 26	0,030 78	0,005 97
1000 „ 1,00 „	0,011 49	0,007 58	0,005 17	0,023 60	0,023 22	0,028 20	0,004 44
120 „ 10,00 „	0,017 95	0,027 37	0,008 89	0,027 11	0,011 00	0,017 40	0,002 33
70 „ 27,5 „	0,016 59	0,006 41	0,009 78	0,018 54	0,027 87	0,016 33	0,001 81
45 „ 45,0 „	0,026 56	0,001 32	0,011 81	0,009 84	0,032 99	0,011 19	Spuren
40 „ 60,0 „	0,008 85	—	0,006 19	Spuren	0,018 99	0,004 63	—
30 „ 70,6 „	—	—	—	—	0,005 98	—	—

Bei Einw. der 27,5%igen HNO_3 wurde jedesmal noch auf H geprüft, aber immer mit negativem Erfolge. Die Ergebnisse sind folgende in bezug auf die Menge des entwickelten NH_3: Am meisten erzeugen mit sehr verd. HNO_3 die Legierungen Zn + Ag und Zn + Cu. Für die anderen Legierungen besteht ein Maximum bei Anwendung von HNO_3 von mittlerer Konzentration, nur für die Zn + Sn-Legierung sind 2 Maxima vorhanden. Bei großer Konzentration der HNO_3 verschwindet der NH_3 ganz. (L'Industria Chimica **7**. 293—98. 1/11. 1907. Turin. Lab. d. Chim. docimast. d. R. Polit.) HEIDUSCHKA.

S. Shemtschushny u. **N. Jefremow**, *Über Phosphorverbindungen des Mangans.* Die Phosphide sind aus dem Grunde sehr interessant, daß man an ihnen den Übergang von Metallegierungen zu den salzartigen Verbb. verfolgen kann. Vff. untersuchten vor allem die Legierungen des P mit Mn um die widersprechenden Angaben über die Zus. der Atomverbb. dieser Elemente zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurden die beiden Elemente in Sandtiegeln unter einer schützenden Schicht von fl. $BaCl_2$ zusammengeschmolzen, auf welche Weise Legierungen mit einem Maximalgehalt von 33 Atom-% P erhalten wurden. Diese letzten dienten dann als Ausgangsmaterial zur Darst. P-ärmerer Legierungen, deren beifolgende Erstarrungstemperaturen mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURNAKOW aufgenommen wurden:

Atom-% P:	0,0	1,70	4,10	6,52	7,75	9,07	9,50	10,4	10,9
Erstarr.-Temp.:	1260°(a)	1202°	1128°	1074°	1006°	992°	964°(b)	(991°)	1041°
Eutekt.-Temp.:	—	963°	964°	964°	964°	964°	964°	964°	964°
Atom-% P:	13,0	14,0	16,6	18,1	21,7	21,9	24,3	24,6	26,5
Erstarr.-Temp.:	1058°	1075°	1125°	1168°	1237°	1238°	1302°	1308°	1364°
Eutekt.-Temp.:	964°	964°	964°	964°	964°	964°	964°	963°	963°
Atom-% P:	27,6	28,6	28,65	30,1	30,8	31,6	33,4	35,1	36,3
Erstarr.-Temp.:	1374°	1390(c)	1388°	1370°	1362°	1350°	1306°	1286°	1270°
Eutekt.-Temp.:	963°	—	1083°	1083°	1085°	1089°	1094°	1095°	1095°
Atom-% P:	38,3	38,9	40,5	40,6	41,5	42,5	43,4	45,8	46,9
Erstarr.-Temp.:	1202°	1186°	1095°(d)	1122°	1139°	1159°	1168°	1178°	1180°
Eutekt.-Temp.:	1095°	1095°	1095°	1095°	1095°	1095°	1095°	—	—

Aus diesen Temperaturen folgt, daß in dem Konzentrationsintervall von 0 bis 47 Atom-% P das Erstarrungsdiagramm der betreffenden Legierungen aus drei besonderen Kurvenästen besteht, von denen ab — die Löslichkeitskurve des Mn, bc — die Löslichkeitkurve der Verb. Mn_2P_3 und de — die Löslichkeitskurve der Verb. MnP darstellt. Die Verb. P_3Mn_5, welche analog dem Arsenid As_2Ni_5 zusammengesetzt ist, ist außerordentlich beständig und läßt sich über ihren F. 1390° erhitzen, ohne merkliche Zers. aufzuweisen. Der F. der Verb. PMn konnte direkt nicht bestimmt werden. Die Existenz einer solchen Verb. wurde aber sowohl durch den Verlauf des Kurvenzweiges sowie auch durch das Vorkommen analog zusammengesetzter Metallverbb. des As und Sb angezeigt. Die Ausdehnung der eutektischen Linien weist darauf hin, daß nur von Seite der Verb. PMn Mischkrystalle mit einem Maximalgehalt von 56 Atom-% Mn gebildet werden. Durch Unterss. der Mikrostruktur obiger Legierungen wurden die Ergebnisse der thermometrischen Bestst. vollkommen bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 777—87. 1/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) v. ZAWIDZKI.

S. Shemtschushny, **G. Urasow** u. **A. Rykowskow**, *Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel.* Zur Aufklärung der chemischen Natur dieser in technischer Beziehung so wichtiger Legierungen hatten Vff. dieselben einer eingehenden thermometrischen wie auch metallographischen Unters. unterworfen. Legierungen des Mn mit Cu. Die betreffenden reinen Metalle wurden unter fl. $BaCl_2$ in Sandtiegeln zusammengeschmolzen und die Erstarrungstemperaturen ihrer Legierungen mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURNAKOW aufgenommen:

Atom-% Mn:	0	2,51	9,75	16,85	21,35	23,51	27,30	30,25	34,03
Anfang d. Erstarr.:	1084°	1071°	1005°	942°	919°	892°	880°	870°	868°
Ende d. Erstarr.:	—	1048°	970°	916°	892°	885°	874°	868°	868°

Atom-% Mn:	38,76	48,00	57,75	72,70	80,34	85,51	89,42	95,50	100
Anfang d. Erstarr.:	877°	918°	992°	1091°	1140°	1175°	1200°	1240°	1260°
Ende d. Erstarr.:	873°	905°	947°	1035°	1090°	1129°	1165°	1216°	—

Das aus diesen Zahlendaten konstruierte Erstarrungsdiagramm besteht aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve mit einem Temperaturminimum bei 868° und dem Gehalt von 33,5 Atom-% Mn, entspricht also dem III. Kurventypus der Rooze-boomschen Klassifikation. Diese Gestalt der Erstarrungskurve, welche mit dem Verlauf der von Feussner u. Lindeck (Abh. phys.-techn. Reichsanstalt **2**. 501) bestimmten Leitfähigkeitskurve vollkommen übereinstimmt, deutet darauf hin, daß die betreffenden Metalle eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen (festen Lösungen) bilden. Zu demselben Ergebnis führten auch die Untersuchungen der Mikrostruktur. Dementgegen soll Wologdin (Revue de Metallurgie **1**. 25. [1907]) gefunden haben, daß das Erstarrungsdiagramm dieser Legierungen aus vier besonderen Kurvenästen besteht. Es weise zwei Temperaturminima bei 40 u. 89% Mn und ein Temperaturmaximum bei 18% Mn auf. Vff. sind der Meinung, daß dieses abweichende Ergebnis der thermometrischen Unterss. von Wologdin durch einen bedeutenden Gehalt der betreffenden Legierungen an Kohlenstoff verursacht wurde.

Legierungen des Mn mit Ni ergaben folgende Erstarrungstemperaturen:

Atom-% Mn:	0	7,15	14,81	20,50	30,68	36,20	38,05	39,80	42,00
Anfang d. Erstarr.:	1484°	1483°	1375°	1316°	1225°	1150°	1135°	1112°	1093°
Ende d. Erstarr.:	—	1400°	1315°	1255°	1156°	1105°	1090°	1075°	1064°
Haltepunkte:	—	—	—	—	—	790	803	811	816

Atom-% Mn:	48,82	50,00	52,10	57,15	60,00	71,23	83,60	88,75	100
Anfang d. Erstarr.:	1045°	1037°	1035°	1031°	1033°	1087°	1146°	1189°	1260°
Ende d. Erstarr.:	1037°	1033°	1030°	1030°	1031°	1060°	1108°	1142°	—

Auch ihr Erstarrungsdiagramm besteht aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve, die auf B. einer kontinuierlichen Reihe fester Lsgg. hinweist. Zu demselben Ergebnis führte auch die Unters. der Mikrostruktur dieser Legierungen. In dem Konzentrationsintervall von 36—51,5 Atom-% Mn beobachteten Vff. in den Abkühlungskurven dieser Legierungen noch einen zweiten deutlichen Haltepunkt, welcher auf Zerfall der zuerst gebildeten festen Lsgg. unter B. einer Atomverb. (vielleicht MnNi) hindeuten würde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 787—802. 1/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) v. Zawidzki.

Organische Chemie.

V. Auger, *Einwirkung des amorphen Arsens auf die Alkylhalogenderivate.* Das durch Fällen einer salzsauren As_2O_3-Lsg. mittels $SnCl_2$ oder eines Hypophosphits erhältliche amorphe Arsen ist ein chemisch sehr aktiver Körper. — Beim Erhitzen eines Gemisches von amorphem As und *Tetrachlorkohlenstoff* im Rohr auf 160° entsteht Arsentrichlorid und *Kohlenstoffhexachlorid:*

$$6\,CCl_4 + 2\,As = 2\,AsCl_3 + 3\,C_2Cl_6,$$

während ein Gemisch von amorphem As und *Chloroform* unter den gleichen Bedingungen nur Arsentrichlorid, HCl-Gas und amorphen Kohlenstoff:

$$3\,CHCl_3 + 2\,As = 2\,AsCl_3 + 3\,HCl + 3\,C,$$

u. ein solches aus amorphem As u. *Äthylenbromid* oder *Äthylenchlorid* nur *Äthylen*

neben $AsBr_3$, bezw. AsJ_3 liefert. — *Jodmethyl* reagiert mit amorphem As bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur unter B. von *Methylarsinjodid* (Hauptprod.), AsJ_3, $(CH_3)_4AsJ$ und etwas Kakodyljodid. Die analoge Rk. mit Jodäthyl ist erst nach eintägigem Erhitzen auf 100° eine vollständige; es entstehen je 16% AsJ_3 u. $(C_2H_5)_4AsJ$ und 60% $C_2H_5AsJ_2$, aber kein $(C_2H_5)_3AsJ$. Die höheren Alkyljodide reagieren zwischen 120 und 140°.

Ein Gemisch von *Jodoform* u. amorphem As explodiert nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade. In Ggw. von Bzl. oder Toluol als Lösungsmittel bildet sich im Laufe einiger Stunden ein krystallinisches, schweres, schwarzes Öl, welches nicht weiter gereinigt werden konnte, bei der Oxydation mittels HNO_3 in der Kälte aber ein Gemisch von Dijodmethylarsinsäure u. Tetrajodkakodylsäure lieferte. Die Rk. war hier also in folgendem Sinne verlaufen:

$$3CHJ_3 + 2As = (CHJ_2)AsJ_2 + (CHJ_2)_2AsJ,$$
$$(CHJ_2)AsJ_2 + 4HNO_3 = (CHJ_2)AsO(OH)_2 + 4NO_2 + H_2O,$$
$$(CHJ_2)_2AsJ + 3HNO_3 = (CHJ_2)_2AsO(OH) + 3NO_2 + H_2O.$$

Die *Dijodmethylarsinsäure*, $(CHJ_2)AsO(OH)_2$, krystallisiert aus W. mit 1 Mol. W. in großen, gelblichen, verwitternden Tafeln und bildet mit 2 Mol. Alkali l. Salze; das Ag-Salz ist ein weißer, in W. unl. Nd. Sd. HNO_3 zers. die S. rasch unter Abspaltung von Jod und B. von Arsensäure, verd. h. Alkalilaugen reagieren im Sinne folgender Gleichung:

$$(CHJ_2)AsO_3H_2 + 2NaOH = CH_2J_2 + AsO_4HNa_2 + H_2O,$$

HCl endlich greift die S. sehr rasch an. — Die *Tetrajodkakodylsäure*, $(CHJ_2)_2AsO(OH)$, wird aus der Lsg. des Na- oder NH_4-Salzes durch verd. HNO_3 in kleinen, schwefelgelben, in W. unl. Krystallen gefällt; l. in 50 Tln. sd. Eg. u. in 8—10 Tln. sd. HNO_3, in letzterem Falle unter rascher Zers. in Arsensäure, Jod und CO_2. Natronlauge zerlegt diese S. wie die vorhergehende in der Hitze in CH_2J_2 und AsO_4HNa_2. Das in W. ll. Na-Salz krystallisiert aus 90%ig. A. in großen, gelblichen Tafeln mit 6 Mol. Krystallwasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 808—11. [11/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

K. Krassuski, *Über das disekundäre Butylenmonochlorhydrin*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot CH_3$. Das von L. HENRY kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 498; C. **1907**. II. 1489) als neue Verb. beschriebene disekundäre Butylenmonochlorhydrin ist vom Vf. bereits vor Jahren (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 292; C. **1902**. II. 20) erhalten worden. Zur Darst. des *Butylens* ließ Vf. entweder Zinkäthyl auf Acetaldehyd einwirken, verwandelte den resultierenden sekundären Butylalkohol in das Jodid und zers. dieses durch alkoh. Kalilauge, oder er entzog dem Butylenbromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, das Br durch Zinkstaub in verd. alkoh. Lsg. Das nach dem zweiten Verf. gewonnene Chlorhydrin zeigte den Kp_{760}. 136—137° und die D^0. 1,0870. Geht beim Erhitzen mit Anilin im Rohr in Methyläthylketon u. HCl, bei der Einw. von Kalilauge oder von PbO und W. in der Kälte in *disekundäres Butylenoxyd*, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH} \cdot CH_3$, beim Erhitzen mit PbO und W. im Rohr auf 140° in Methyläthylketon und HCl über. — Das nach dem ersteren Verf. dargestellte Chlorhydrin enthält als Verunreinigung eine geringe Menge von normalem Butylenchlorhydrin, deren Ggw. sich bei der Zers. in saurer Fl. durch die gleichzeitige B. von etwas Aldehyd bemerkbar macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 762—63. [4/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Paul Gaubert, *Über die flüssigen Krystalle zweier neuer Verbindungen des*

Cholesterins. Durch halbstündiges Kochen von *Cholesterin* mit *Glykolsäure* erhält man nach mehrfachem Umkrystallisieren aus $CHBr_3$ einen in langen, weißen Nadeln krystallisierenden Körper, der Doppelbrechung zeigt, aber bei allmählichem Erwärmen auf etwa 110° seine Wrkg. auf parallel polarisiertes Licht verliert. Bei dieser Temperatur ist der Körper geschmolzen, zeigt aber im konvergenten Licht das Kreuz einachsiger Krystalle. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet das Kreuz, und die Fl. wird isotrop. Augenfälliger wird die Erscheinung, wenn man eine Verb. mit einem Überschuß an Glykolsäure herstellt, oder wenn man den isotropen Körper bei seiner Abkühlung beobachtet. Bei einem Überschuß an Glykolsäure sind die anisotropen fl. Krystalle bei niedriger Temperatur beständig, werden aber mehr und mehr trüb.

Ersetzt man die Glykolsäure durch *Glycerin*, so erhält man bei längerem Kochen eine Verb. von ähnlichen Eigenschaften. Der eine isotrope Fl. liefernde F. liegt bei etwa 145°. Die anisotrope Fl. liefert gegen 115° feste Krystalle (Sphärolithe). Vf. gibt weiter an, daß reines geschmolzenes *Cholesterin* in zwei Formen erstarrt, deren eine schöne Sphärolithe mit spiralförmigen Auswüchsen bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 722—25. [28/10.* 1907].) LÖB.

J. Houben u. Hans R. Arnold, *Über Chlormethylsulfat.* Verss., das Methylsulfat mittels Chlor oder PCl_5 zu chlorieren, blieben erfolglos, doch konnte das gesuchte Halogenderivat, das zur *Einführung von CH_2Cl-Gruppen in organische Verbb.* dienen soll, schließlich durch *Vereinigung von Monochlordimethyläther mit Schwefeltrioxyd*: $SO_3 + CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ leicht gewonnen werden. — Die Darst. des halogenierten Äthers nach der Methode von WEDEKIND und LITTERSCHEID gelingt am einfachsten wie folgt: Trioxymethylen wird durch Rohseide gepreßt u. mit (5% Überschuß) trocknem, acetonfreiem Methylalkohol zu einem Brei verrieben; letzteren sättigt man unter anfänglichem Kühlen mit Eiswasser in einem starkwandigen Kolben unter Druck mit HCl-Gas, das man einer Bombe entnimmt und bis dicht an seine Oberfläche heranleitet. Von den sich bildenden zwei Flüssigkeitsschichten trocknet man die obere mit $CaCl_2$ u. fraktioniert sie dann. Ausbeute 60% der Theorie an bei 59° sd. Monochlordimethyläther. — Die Addition des SO_3 wird am einfachsten durch Überleiten der Dämpfe über die Oberfläche des stark gekühlten Äthers bewirkt; bei Benutzung der von den Vff. beschriebenen Vorrichtung kann man das Anhydrid direkt aus den im Handel befindlichen Eisenblechbomben herausdestillieren. *Chlormethylsulfat* absorbiert große Mengen SO_3, kann aber durch Dest. im Vakuum hiervon befreit werden. Es ergeben sich dann 27% der Theorie einer an der Luft ziemlich beständigen Fl. vom Kp_{18}. 92°, deren Dämpfe Kork-, wie auch Kautschukstopfen stark angreifen. Das Öl, D^{18}. 1,473, zers. sich mit k. W. langsam, mit w. W. energisch in Methylschwefelsäure, Formaldehyd und HCl. — Als Vff. versuchten, analog auch den *symm. Dichlordimethyläther* (nach DESCUDÉ aus Oxymethylen mit PCl_5 bei Ggw. von etwas $ZnCl_2$ dargestellt; Kp. 103—106°) mit SO_3 zu vereinigen, entstand zu etwa 60% der Theorie ein Liquidum vom Kp_{16-19}. 79°, von welchem jedoch noch zweifelhaft ist, ob wirklich die erwartete chemische Verb., oder nur ein konstant sd. Gemisch der Komponenten vorliegt. Das Prod. ist ganz außerordentlich reaktionsfähig: Von W. wird es mit explosionsartiger Heftigkeit in Formaldehyd und HCl zerlegt; auch A., Aceton oder Eg. zers. es. Lg. und PAe. werden ebenfalls heftig angegriffen, Bzl. wird in stürmischer Rk. unter Entw. von HCl verkohlt. Vermischen sich *Benzoldämpfe* mit solchen des „Dichlormethylsulfats", so verwandeln sie sich momentan in eine Wolke kleiner Kohlenflitterchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4306—10. 9/11. [15/8.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. Hantzsch u. J. Oechslin, *Über den Metacetaldehyd.* Die widerspruchsvollen Resultate, welche bei der Best. der *Molekulargröße des Metacetaldehyds* bisher erhalten wurden, beruhen zum Teil auf der Schwerlöslichkeit dieses Stoffes, zum Teil sind sie wohl auch auf seine Neigung zur Depolymerisation zu gewöhnlichem Aldehyd zurückzuführen. Vff. haben nun nachgewiesen, daß der nur in einer einzigen Form existierende Metacetaldehyd in reinem Zustande ganz stabil u. auch in Phenol unverändert l. ist. Die Substanz ist, aus A. umkrystallisiert, völlig geruchlos; beginnt bei ca. 150° zu sublimieren. Sämtliche untersuchten Präparate verhielten sich kryoskopisch gleich. In Phenollsg. schwankten die Werte für das Mol.-Gew. zwischen 164 und 179 und betrugen im Mittel 173, während sich für die tetramolekulare Formel, $(C_2H_4O)_4$, 176 berechnet. — Die in Thymollsg. erhaltenen Zahlen (228—270, im Mittel 252) deuten auf hexamolekularen Metaldehyd, $(C_2H_4O)_6$, Mol.-Gew. 264, hin. — Daraus geht hervor, daß Metacetaldehyd sicher nicht ein Isomeres des Paraldehyds, sondern ein höher molekulares Polymeres ist. Da sein Mol.-Gew. in Lsg. je nach der Natur des als Lösungsmittel dienenden Phenols wechselt, so ist zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung wohl anzunehmen, daß die Substanz im festen Zustande ein hoch polymeres, bezw. stark assoziiertes *Diacetaldehyd*, $(C_2H_4O)_{2n}$, darstellt, das sich, je nach dem verwendeten Solvens, mehr oder minder weit — also entweder zu $(C_2H_4O)_6$ oder zu $(C_2H_4O)_4$ — depolymerisiert. Damit stimmt auch überein, daß Metaldehyd viel leichter total depolymerisiert, also in monomolekulares Aldehyd zurückverwandelt wird, als Paraldehyd. — Auch *Metachloral*, sowie die swl. polymeren Formaldehyde, die in ihrem Verhalten dem Metacetaldehyd viel mehr ähneln als dem Paracetaldehyd, dürften gleichfalls analog konstituiert sein, also nicht den Formeln $(CCl_3 \cdot CHO)_3$ und $(CH_2O)_3$, sondern den Formeln $(CCl_3 \cdot CHO)_{2n}$ und $(CH_2O)_{2n}$ entsprechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4341—44. 9/11. [15/10.] 1907.) Jost.

Otto Diels und Erich Stephan, *Über Dimethylketol (I.).* Das zur Darst. des Dimethylketols erforderliche *Diacetyl* wurde unter Vereinfachung der von Diels u. Jost (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3290; C. **1902**. II. 1246), sowie von Stern gegebenen Vorschriften durch Überführung des Methyläthylketons mittels HCl und Amylnitrit in Diacetylmonoxim, Ausschütteln des Oxims mit Natronlauge, Neutralisieren der Lsg. mit 25%ig. H_2SO_4, Übersättigen mit kons. H_2SO_4 und Dest. mit Wasserdampf gewonnen. Die Reduktion des Diketons zum *Dimethylketol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, erfolgt durch allmähliches Eintragen des Diketons in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von granuliertem Zink und 10%ig. H_2SO_4 und die Isolierung durch Extrahieren mit reinem Ä. in einem Hagemannschen Ätherextraktionsapp. Wird nach der von v. Pechmann gegebenen Vorschrift abdestillierter Ä. früherer Darst. verwendet, so sinkt die Ausbeute an Dimethylketol bedeutend. Bezüglich der Einzelheiten der für die Darst. des Diacetyls und des Dimethylketols gegebenen Vorschriften muß auf das Original verwiesen werden. — Die Vff. haben einige Polymerisationserscheinungen des Dimethylketols untersucht, können aber die Beobachtungen von v. Pechmann und Dahl (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 2421), welche bei längerem Stehen des Ketols ein bei 126—128° schm., feste Modifikation und in Ggw. von Zink eine bei 94—98° schm. Modifikation erhielten, nicht bestätigen.

Überläßt man das Ketol in einem verschlossenen Kolben $3^1/_2$ Monate sich selbst, so erstarrt es zu einer krystallinischen M., die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 95.5° schm. und die Zus. eines dimolekularen Dimethylketols, $C_8H_{16}O_4$, hat. — Fügt man zu dem Ketol ein Körnchen granuliertes Zink, so scheiden sich nach einigen Stunden reichlich Krystalle ab, und ist nach zwei Tagen die M. völlig erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schm. das Poly-

merisationsprod. bei 85,5° und zeigt, wie das obige, die Zus. $C_9H_{16}O_4$. Beide Modifikationen weisen in ihren Formen und Löslichkeitsverhältnissen große Ähnlichkeit auf. Sie krystallisieren in dünnen, rhombischen Blättchen, sind ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unl. in PAe. und sl. in Ä., besonders in der Wärme. Sie lassen sich durch Impfen ihrer Lagg. ineinander überführen. Ihre Verschiedenheit wird durch die Schmelzpunktdepression ihres Gemisches bewiesen. — Während die beiden polymeren Formen, in der oben angegebenen Weise gewonnen, sich sehr leicht umkrystallisieren und beliebig lange unverändert aufbewahren lassen, ändert sich ihr Verhalten; sobald man sie bei ihrer Darst. zur Befreiung von unverändertem Ketol mit Ä. wäscht. Sie lassen sich dann, entsprechend den Angaben von v. PECHMANN u. DAHL, nicht mehr umkrystallisieren, sondern gehen beim Lösen in die monomolekulare, fl. Form über. Worauf diese Wrkg. des Ä., u. worin die Verschiedenheit der polymeren Formen des Dimethylketols beruht, ist bisher noch nicht festgestellt. — Da das Dimethylketol sich gegen manche Reagenzien als ziemlich empfindlich erwies, wurde seine *Benzoylverb.*, $C_{11}H_{12}O_3$, aus dem Ketol und Benzoylchlorid in Pyridin dargestellt; stark lichtbrechende, schwer bewegliche Fl., Kp_8. 140—141°, unl. in W. und PAe., sonst ll.; sie besitzt einen intensiven, cedernölartigen Geruch und zerfällt durch Kochen mit verd SS. oder Alkalien in Benzoesäure u. nicht näher untersuchte Spaltungsprodd. des Ketols. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4336—40. 9/11. [18/12.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Bistrzycki und **Louis Mauron**, *Die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus der einfachsten tertiären Säure, der Trimethylessigsäure, und aus der Phenyldimethylessigsäure.* (Vgl. BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 60; C. **1906**. I. 758.) Wie Triphenylessigsäure und zahlreiche Substitutionsprodd. derselben, ferner wie Methyldi-p-tolylessigsäure (BISTRZYCKI, REINTKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 839; C. **1905**. I. 874) spalten auch Dimethylphenylessigsäure und die einfachste tertiäre Säure, Trimethylessigsäure, beim Erwärmen mit kons. H_2SO_4 quantitativ CO ab. Doch entstehen hier weder Carbinole, noch die zugehörigen ungesättigten KW-stoffe, sondern Sulfosäuren der letzteren, und zwar scheint die aus der Dimethylphenylessigsäure gebildete *α-Methylstyrolsulfosäure* in polymerer Form vorzuliegen, die aus Trimethylessigsäure erhaltene *Isobutylendisulfosäure* dürfte monomolekular sein. Danach schiene die quantitative *Abspaltung von CO* bei Behandlung mit kons. H_2SO_4 eine für tertiäre *Säuren* charakteristische Rk. zu sein; sie tritt allerdings bei ihnen am leichtesten ein und verläuft hier — obschon nicht immer quantitativ — relativ am glattesten. Aber auch viele sekundäre SS. können unter den gleichen Umständen erhebliche Mengen von CO liefern, während einwertige primäre SS. zu dieser Rk. wenig oder gar nicht befähigt erscheinen.

Bei der *polymeren α-Methylstyrolsulfosäure* steht die Sulfogruppe vermutlich in der p-Stellung des Benzolkerns, obschon auch ihr Eintritt in den aliphatischen Rest — wie bei der Trimethylessigsäure — nicht unmöglich wäre. Für den polymeren Charakter spricht, daß die Salze durch $KMnO_4$ erst bei längerem Erwärmen oxydiert werden. Für die *Isobutylendisulfosäure* bleibt die Wahl zwischen den 4 Strukturformeln I.—IV. offen. Auch der Verlauf der Rk. hinsichtlich der einzelnen

I. $(HO_3S \cdot CH_2)_2C : CH_2$; II. $HO_3S \cdot CH_2(CH_2) : CH \cdot SO_3H$
III. $(HO_3S)_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) : CH_2$; IV. $(CH_3)_2C : C(SO_3H)_2$

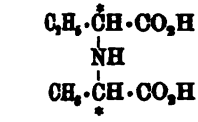
Phasen ist noch rätselhaft. In jedem Falle ist diese durch gelinde Erwärmung mit kons. H_2SO_4 bewirkte B. einer aliphatischen Disulfosäure sehr bemerkenswert, da die Sulfonierung von aliphatischen oder alicyclischen Körpern durch kons. (nicht

rauchende) H_2SO_4 bisher nur bei Octan, Citronen- und Campbersäure beobachtet worden ist und bei all diesen Körpern nur Monosulfosäuren geliefert hat.

Experimenteller Teil. *Phenyldimethylessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_2$; F. 80—81° (kurz vorher Erweichen); l. in kons. H_2SO_4 mit citronengelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Entw. von (KW-stoffreiem) CO beginnt bei Zimmertemperatur, nimmt beim Erwärmen rasch zu, scheint bei 50—60° am stärksten und bei 80° beendet zu sein. — *Polymere α-Methylstyrolsulfosäure*, $C_{18}H_{20}O_6S_2$; dargestellt wurden das *Ba-Salz*, $C_{18}H_{16}O_6S_2Ba = [(C_9H_9 \cdot SO_3)_2Ba + 6H_2O]_X$; mkr., prismatische Krystalle, die oft zu großen, warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind (aus W.); krystallisiert auch mit $4H_2O$; spaltet bei 8-stdg. Kochen mit verd. HCl 2,28% H_2SO_4 ab. — *K-Salz*, $(C_9H_9SO_3K + H_2O)_X$, seideglänzende, zu Rosetten gruppierte Nadeln (aus h. W.), mkr. Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus 92%ig. A.). — *Trimethylessigsäure*, $C_5H_{10}O_2$; l. in kons. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur leicht und farblos; die Lsg. beginnt bei 85—90° CO abzuspalten; Kp. 164°; ist aber schon bei der Versuchstemperatur merklich flüchtig; daher wird der austretende Gasstrom durch ein zweites Kölbchen mit kons. H_2SO_4 geleitet, das nach dem ersten (bis 120°) erhitzt wird. — *Isobutylendisulfosäure*, $C_4H_8O_6S_2$: aus dem wss. Pb-Salz u. H_2S; farblose, rhombenförmige oder sechsseitige, mkr., rasch zerfließende Täfelchen; F. 63—64°; verhält sich gegen Bromwasser und $KMnO_4$ wie Äthylenmonosulfosäure; entfärbt Br rasch und reduziert $KMnO_4$ binnen weniger als 1 Minute. Die Salze spalten beim Kochen mit 10%ig. HCl nur minimal die Sulfogruppe ab. — $C_4H_6O_6S_2K_2$; farblose, glänzende Blättchen, ll. in k. W. — $C_4H_6O_6S_2 \cdot (NH_4)_2$; sechsseitige oder unregelmäßig begrenzte Tafeln (aus W.), zers. sich bei 248—251° unter Gasentw.; sll. in k. W.; swl. in h. A. — Ba-Salz; Krystalle (mit $4H_2O$?) aus wss. A. — $C_4H_6O_6S_2Pb + 2H_2O$; vierseitige Tafeln (aus h. W.) und kleine Prismen; ll. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4370—78. 9/11. [21/10.] 1907. Freiburg [Schweiz]. I. Chem. Lab. der Univ.) BLOCH.

G. Stadnikow, *Über die α-Propioiminoessigsäure*. Um eine neue Stütze für die von ihm vorgeschlagene Erklärung der Bildungsrk. der α-Iminonitrile (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1014; C. **1907**. I. 1184) zu gewinnen, hat der Vf. unsymmetrische Iminosäuren darzustellen versucht, da diese nur das Prod. der Einw. eines Oxynitrils auf ein Aminonitril oder einen Aminosäureester sein können, die Kondensation zweier Aminonitrilmoleküle aber zur B. symmetrischer SS. führen müßte. — Zur Darst. der *α-Propioiminoessigsäure*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, überschichtet man eine wss. Lsg. des salzsauren Glykokoläthylesters mit einer äth. Lsg. von Acetaldehyd, fügt eine kons., wss. Lsg. von KCN hinzu und verseift nach 5-stdg. Schütteln des Gemisches durch Kochen mit HCl. Die aus dem Rückstande der HCl-Lsg. durch Ausziehen mit A., Fällen mit $Pb(OH)_2$ und Zerlegen des Pb-Salzes mit H_2S gewonnene S. wird aus wss. A. in Krystallen vom F. 222—223° gewonnen, ist in W. ll., in A., Ä., Aceton unl. und verhält sich gegen NaOH wie eine einbasische S. — $Cu \cdot C_5H_7O_4N + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle aus W. durch A.; l. in W., unl. in A. und Ä. — Den *Äthylester*, $C_5H_7O_2N(O \cdot C_2H_5)_2$, erhält man, wenn man den salzsauren Glykokollester, wie oben, mit KCN u. Acetaldehyd zur Rk. bringt, nach der Verseifung das Salz der Iminosäure aus dem Trockenrückstand mit absol. A. extrahiert und die alkoh. Lsg. mit HCl-Gas sättigt. Der Ester stellt eine farblose, dickfl., schwach basisch riechende Fl. dar, Kp_{12}. 122,5°; l. in A. und Ä.; D^{20}_4. 1,0457. — Das aus dem Ester durch HCl und $NaNO_2$ gewonnene *Nitrosoderivat*, $C_5H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, ist eine schwach, aber angenehm riechende, blaßgelbe, dicke Fl. vom Kp_{12}. 168—169°; l. in A. und Ä., D^{20}_4. 1,1398. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4350—53. 9/11. [19/10.] 1907. Moskau.) SCHMIDT.

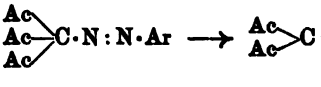
G. Stadnikow, *Über die α-Propioiminobuttersäure.* Für eine entsprechend nebenstehender Formel zusammengesetzte S. lassen sich zwei inaktive stereoisomere Formen voraussehen, deren jede die racemische Verb. je zweier optischer Antipoden darstellt. Es ließen sich in der Tat zwei verschiedene SS. dieser Zus. darstellen, von denen sich die eine vorzugsweise bildet, und die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen absol. A. trennen ließen. — Man erhält die *α-Propioiminobuttersäuren*, wenn man das salzsaure Nitril, bezw. den salzsauren Äthylester der α-Aminobuttersäure mit KCN und Acetaldehyd nach dem im vorangehenden Ref. beschriebenen Verf. zur Rk. bringt, das Reaktionsprod. mit HCl verseift und auf freie Iminosäure verarbeitet. Die vom PbS abfiltrierte Lsg. hinterläßt beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine dicke, zähfl. M., die beim Kochen mit absol. A. größtenteils in Lsg. geht, zum geringeren Teil ungel. bleibt und in krystallinischen Zustand übergeht. — Die *krystallinische α-Propioiminobuttersäure*, $C_7H_{13}O_4N$, krystallisiert aus wss. A. in Nadeln, schm. bei 222—223° unter Zers., ist ll. in W., unl. in A., Aceton, Ä. und Essigester und verhält sich gegen NaOH wie eine einbasische S. — $Cu \cdot C_7H_{11}O_4N$. Hellblaue Platten; ll. in W., unl. in absol. A., Methylalkohol und Aceton. — Die *nicht krystallisierende α-Propioiminobuttersäure*, die sich auch aus ihrem Äthylester durch Verseifen mit HCl gewinnen läßt, wird aus A. durch Ä. als dickfl., in W. und absol. A. ll., in Ä. unl. Öl erhalten. — $Cu \cdot C_7H_{11}O_4N + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle, ll. in W., unl. in A. und Aceton. — $Ni \cdot C_7H_{11}O_4N + 3H_2O$. In h. W. ll., weniger in der Kälte, unl. in A. und Aceton. — Der durch Sättigen der absol. alkoh. Lsg. der S. mit HCl dargestellte *Äthylester*, $C_7H_{11}O_2N(O \cdot C_2H_5)_2$, ist eine zähe, farblose Fl. von schwach basischem Geruch; Kp_{12}. 128°; D^{21}_4. 1,0063. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4353—56. 9/11. [19/10.] 1907. Moskau.) SCHMIDT.



A. Peratoner u. F. Carlo Palazzo, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate. IV. Cyanwasserstoff.* Versuche. (Vgl. PERATONER u. AZZARELLO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 237. 318; C. **1907**. II. 1491.) Nach v. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 857; C. **95**. I. 1109) liefert Blausäure mit *Diazomethan Acetonitril*. Dies ist jedoch nach den Vff. durchaus nicht das Hauptprodukt, vielmehr entsteht vor allem *Carbylamin*, das sich schon durch seine bekannten physiologischen Eigenschaften beim Arbeiten im Laboratorium unangenehm bemerkbar machte. Für die Blausäure selbst nehmen Vff. auf Grund ihrer Versuche die Isocyanformel C : NH an. Die Versuche selbst führten Vff. in der Weise aus, daß sie einmal einen trockenen HCN-Gasstrom in eine konz. äth. Diazomethanlösung leiteten oder in der früher (l. c.) angegebenen Weise — beide Substanzen in äth. Lsg. — arbeiteten. Nach beendeter Rk. wurde destilliert und durch mehrfaches Fraktionieren zwei Anteile, Kp. 59—62°, bezw. nochmals destilliert 59—60°, und Kp. 75—78°, bezw. 78—79°, erhalten. Die letztere Fraktion enthielt 38% Äthylalkohol, etwas Carbylamin und Acetonitril, während die erstere Fraktion von Nitril frei war. Auch bei Einw. von gasförmigem *Diazomethan*, aus 3 ccm Nitrosomethylurethan entwickelt (wobei Vff. übrigens öfters heftige *Explosionen* beobachteten), auf wasserfreie fl. Blausäure (40 ccm) entsteht keine Spur einer Triazolverb., sondern außer Polymerisationsprodd. der Blausäure ebenfalls wieder Carbylamin und Nitril neben A. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 432—41. 6/10. 1907.) ROTH-Cöthen.

Otto Dimroth und Max Hartmann, *Umlagerung von Azoverbindungen in Hydrazone.* Die Beobachtung DIMROTHs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2410; C. **1907**. II. 319), daß das orangefarbene *p-Nitrobenzolazoacetyldibenzoylmethan* sich

beim Umlösen aus A. in ein farbloses, höher schm. Isomeres verwandelt, hat TINGLE (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1242; C. **1907**. II. 1404) veranlaßt, die Frage, welche *Zwischenprodd. bei der Einw. von Diazoniumsalzen auf Ketonenoldesmotrope* anzunehmen sind, auch seinerseits zu diskutieren und darauf hinzuweisen, daß auf Grund einer früheren Arbeit von ROBINSON u. ihm (Amer. Chem. Journ. **36**. 223; C. **1906**. II. 1423) hierbei Verbb. mit dem Komplex $\cdot C(OH)_2 \cdot CH(N:N \cdot R) \cdot$ anzunehmen seien. Diese Arbeit bezieht sich jedoch, wie DIMROTH feststellt, lediglich auf Additionsprodd. aus der (enolartigen) Campheroxalsäure mit Aminen u. beweist deshalb für die vorliegende Streitfrage nichts, zumal diese Additionsprodd. sehr beständig sind, während die beim Kuppelungsprozeß der Diazoniumsalze mit Ketoenoldesmotropen anzunehmenden primären Derivate höchst labil sein müssen, da sie sich bereits bei 0° fast momentan in Azoverbb. umwandeln. — Die Weiterführung der älteren Verss. hat dann ergeben, daß auch analoge Verbb., z. B. Azoderivate des Tribenzoylmethans, sich ähnlich verhalten und durch Erhitzen auf den F. oder Erwärmen in indifferenten Mitteln umgelagert werden können. Die so aus den *Arylazotriacylmethanen* entstehenden farblosen *Isomeren* sind *Acylderivate von Hydrazonen*; man hat es also mit der *Wanderung eines Acylrestes vom Kohlenstoff an den Stickstoff* unter gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung zu tun:

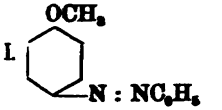


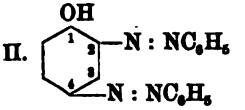
Der Vorgang entspricht der Umlagerung fettaromatischer Azoverbb. in Hydrazone, nur daß im obigen Fall nicht ein H-Atom, sondern ein Säurerest seinen Platz im Molekül verändert; er ist gewissermaßen eine Umkehrung der von WILLSTÄTTER und VERAGUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1432; C. **1907**. I. 1498), sowie von AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2154; C. **1907**. II. 144) beobachteten Umlagerung der Acylderivate von Chinonphenylhydrazonen in Acyloxyazokörper. Während aber WILLSTÄTTER den Schluß zieht, daß auch das nicht acylierte Chinonphenylhydrazon selbst große Neigung zur Umlagerung in Oxyazobenzol haben sollte, ist aus den Resultaten der Vff. zu folgern, daß umgekehrt Arylazodiacylmethanderivate sich leicht in Hydrazone verwandeln werden; man gerät hierdurch auch in Widerspruch zu den Ausführungen von HANTZSCH über den *Zusammenhang zwischen Konstitution und Körperfarbe*: denn das sog. Benzolazodibenzoylmethan und ähnliche, ebenfalls intensiv gefärbte Substanzen sind nach obigem Hydrazone; desgleichen sind ihre farblosen N-Acylverbb. zweifellos Hydrazone, während nach HANTZSCH Wasserstoff- und Acylderivat bei gleicher Konstitution auch gleiche Färbung aufweisen müssen. — Im Zusammenhang mit der starken Tendenz ihrer Benzolazoderivate zur Isomerisation steht augenscheinlich die Tatsache, daß in den *Triacylmethanen* ein Säurerest ungemein locker gebunden ist. Sind im Molekül der Azoverb. verschiedene Acyle, z. B. Benzoyl und Acetyl, vorhanden, so wandert die *Acetylgruppe*, wie nach CLAISEN auch bei der Einw. von Alkalien auf das Acetyldibenzoylmethan Essig- (und nicht Benzoe-)säure abgespalten wird.

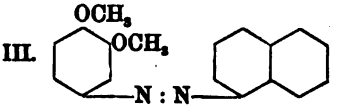
Löst man die *Enolform des Acetyldibenzoylmethans* in viel A. u. gibt die äquivalente Menge neutralisierter *Benzoldiazoniumchloridlsg.*, sowie überschüssiges Na-Acetat hinzu, so fällt nach längerem Stehen bei 0° *Benzolazoacetyldibenzoylmethan*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(COCH_3)(COC_6H_5)_2$, aus; gelbe Krystalldrusen aus wenig A., die bei 87° erweichen u. bei 90° unter Gasentw. schm.; wird erst durch mehrstdg. Kochen mit A., besser, aber immer noch wenig glatt, durch 6-stdg. Erhitzen mit A. auf 80° oder Schmelzen für sich zu *1,3-Diphenyltriketopropan-2-acetylphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot N:C(COC_6H_5)_2$, isomerisiert. Weiße Nädelchen aus A.; F. 188°.

— *p-Brombenzolazoacetyldibenzoylmethan*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C(COCH_3)(COC_6H_5)_2$, aus p-Brombenzoldiazoniumsalz analog dargestellt: bernsteingelbe, monokline Krystalle aus Ä. + PAe.; F. 113°; verflüssigt sich bei ½—1-stdg. Erhitzen im Toluoldampf unter Umlagerung zum *1,3-Diphenyltriketopropan-2-acetyl-p-bromphenylhydrazon*, $C_6H_4Br \cdot N(COCH_3) \cdot N : C(COC_6H_5)_2$. Verfilzte Nädelchen aus Aceton; F. 218°. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verf. 70% des angewandten Azokörpers; noch glatter vollzieht sich die Isomerisation bei 2-stdg. Erhitzen der Azoverb. mit der 5-fachen Menge Ä. auf 110°. — $NaOC_2H_5$-Lsg. spaltet die Azoverb., wie auch das Hydrazon schon bei 0° in Essigsäure und *p-Brombenzolazodibenzoylmethan*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot CH(COC_6H_5)_2$; goldglänzende Blättchen aus A.; F. 147—149°. — Die Konstitution des farblosen Isomeren ergibt sich mit Sicherheit aus der quantitativen B. von *Acet-p-bromanilid*, $C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot COCH_3$ (Krystalle aus A.; F. 164°), beim Reduzieren mit Zinkstaub + NH_3 in alkoh. Suspension. — *p-Nitrobenzolazoacetyldibenzoylmethan* wird am besten durch ½-stdg. Erhitzen im Toluoldampf, wobei die Ausbeute 70% erreicht, zum *1,3-Diphenyltriketopropan-2-acetyl-p-nitrophenylhydrazon* umgelagert. — Da die *Enolform des Tribenzoylmethans* wenig beständig ist, stellt man durch Kochen der stabileren Ketoform mit K-Carbonat in Essigester u. Ausschütteln mit W. eine Lsg. des Enolkaliumsalzes her und läßt diese dann mit p-Brombenzoldiazoniumchlorid + Na-Acetat 1 Stde. bei 0° stehen; das hierbei ausfallende *p-Brombenzolazotribenzoylmethan*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C(COC_6H_5)_3$, scheidet sich aus k. Ä. + Lg. in gelben Kryställchen ab, die, rasch erhitzt, bei 130—135° fl. werden, wobei sie sich bereits partiell zum *1,3-Diphenyltriketopropan-2-benzoyl-p-bromphenylhydrazon*, $C_6H_4Br \cdot N(COC_6H_5) \cdot N : C(COC_6H_5)_2$, isomerisieren. Bei längerem Erhitzen auf 130° erreicht die Ausbeute an Hydrazon 80% der Theorie. Nädelchen aus Aceton; F. 220—221°; liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure *Benz-p-bromanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, vom F. 202°. — Selbst bei 6 stdg. Erhitzen mit Bzl., Ä. oder Chlf. auf 160° blieben die Hydrazone ungefärbt, und auch sonst konnte kein Anzeichen dafür gefunden werden, daß eine Rückverwandlung in den Azokörper eingetreten war: der Isomerisationsprozeß ist also nicht umkehrbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4460—65. 9/11. [30/10.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Amedeo Colombano, *Esterifizierung der Oxyazoverbindungen mittels Dimethylsulfats.* Besser als mit Halogenalkyl gelingt die Esterifizierung der Azoverbb. mittels Dimethylsulfats. — I. p-Oxyazoverbb. a) *Methylester des Benzolazophenols*, $C_{12}H_{12}ON_2$ (Formel I.). B. 4 g Azophenol, F. 150°, wurden, in 15 ccm 10%ig. KOH gel., mit 2,19 ccm Dimethylsulfat, D. 1,3, versetzt (theoret. Ausbeute). Glänzende Blättchen (aus A.), F. 56° (vgl. SCICHILONE, Gaz. chim. ital. **13**. 107), sll. in den üblichen Solvenzien, unl. in W. u. Alkalien. b) *Methylester des Benzoldisazophenols.* Dieser bereits bekannte Ester, hellgelbes Pulver (aus A.), F. 110°, wird in theoret. Ausbeute aus 3,02 g 2,4-Disazobenzolphenol (Formel II.), F. 131°, in 10 ccm w. 10%ig. KOH





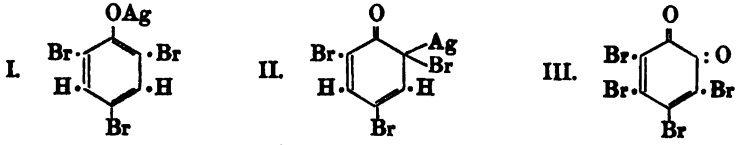


durch 1,2 ccm Dimethylsulfat. c) *Methylester des Benzolazoguajacols (Benzolazoveratrol).* B. aus 4,56 g Benzolazoguajacol in 17 ccm 10%ig. KOH durch 2,18 ccm Dimethylsulfat. Rote Krystalle (aus Lg.), F. 53—54° [JACOBSON, JAENICKE und F. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2686; C. **97**. I. 55), F. 44,5—45°]. — d) *Methylester des o-Nitrobenzolazoguajacols*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$. B. aus 3,8 g Nitrobenzolazoguajacol in 20 ccm 5%ig. KOH durch 1,5 ccm Dimethylsulfat. Rotbraune Kry-

stalle (aus A.), F. 152°, unl. in W. u. Alkalien, ll. in organischen Solvensien, unl. in HCl; färbt sich in konz. H_2SO_4 rot und gibt dann mit W. einen hellgelben Nd. e) *Methylester des β-Naphthylazoguajacols*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (Formel III.). B. aus 5,5 g β-Naphthylazoguajacol in 1 g KOH durch 3 g Dimethylsulfat. Rote, nadelförmige Krystalle, F. 103—105°, unl. in W. und Alkalien, ll. in A. und organ. Solvensien.

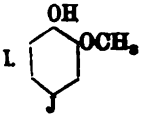
II. o-Oxyazoverbb. Die Esterifizierung dieser Verbb. geht weit schwerer als die der entsprechenden p-Verbb. vor sich. *Methylester des p-Brombenzolazoeugenols*, $C_{17}H_{17}O_2N_2Br$. B. 2 g p-Brombenzolazoeugenol werden in etwa 50 ccm absolutem CH_3OH gel., mit 1 g Na in absolutem A. versetzt und mit etwas überschüssigem Dimethylsulfat im Wasserbade etwa 1 Stunde erhitzt. Krystalle (aus Bzl.), F. 92—94°. Analog wurde noch der *Methylester des m-Xylolazoeugenols*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, feine, rote Kryställchen, F. 56°, aus m-Xylolazoeugenol, F. 108°, erhalten. Färbt sich beim Schütteln mit KOH, besonders in der Wärme rot; die filtrierte Lsg. entfärbt sich mit verd. HCl unter Abscheidung eines öligen Nd. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 457—64. 6/10. 1907. Cagliari. Chem.-pharmaceut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

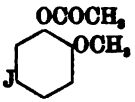
Henry A. Torrey u. **W. H. Hunter**, *Über die roten und weißen isomeren Silbersalze des 2,4,6-Tribromphenols*. Bei einem Vers., das Ag-Salz durch Fällen einer Lsg. der Na-Verb. mit $AgNO_3$ darzustellen, blieb der orangerote Nd. zufällig einige Stunden auf dem Filter stehen; er hatte sich in dieser Zeit nahezu vollständig entfärbt, besaß aber noch die ursprüngliche Zus. $C_6H_2OBr_3Ag$. Es zeigte sich dann, daß man dieses farblose Ag-Salz des 2,4,6-Tribromphenols auch dann gewinnt, wenn man das Phenol in überschüssiger NaOH aufnimmt, mit Essigsäure oder HNO_3 neutralisiert, stark verd., $AgNO_3$ hinzugibt u. den sich abscheidenden hellorangefarbenen Nd. längere Zeit kocht. Macht man die zu fällende Lsg. mit NaOH schwach alkal., so erübrigt sich ein Verdünnen derselben. Am sichersten ist es jedoch, das rote Salz in Ammoniak zu lösen, dann stark zu verdünnen, mit verd. H_2SO_4 nahezu zu neutralisieren, das sich ausscheidende weiße (Ammonium-?) Salz des Tribromphenols durch W. wieder in Lsg. zu bringen, $AgNO_3$ bis zum Auftreten einer Trübung hinzuzufügen und schließlich nochmals zu verd. — Das weiße Ag-Salz ist hiernach die stabilere Form; chemisch verhalten sich beide vollkommen gleich; so geben sie mit Äthylbromid oder -jodid in Ggw. von A. den schon von PURGOTTI (Gaz. chim. ital. **16**. 528) aus dem roten Salz dargellten *Äthyläther*, $C_6H_2Br_3 \cdot OC_2H_5$, vom F. 69—71°, während bei Umsetzung mit unverd. Äthyljodid ein amorphes, erst oberhalb 250° (unter Zers.) schm. Prod. resultiert, das kein Jod u. anscheinend auch keine Äthylgruppe enthält, da es ebenso bei Anwendung von Methyljodid beobachtet wurde. Essigsäure nimmt beide Ag-Salze beim Kochen auf, und beim Abkühlen fällt dann Tribromphenol aus — Vf. vermutet, daß die weiße Modifikation des Ag-Salzes die benzoide Form I., das rote aber die chinoide Form II. darstellt; dies würde der Auffassung von HANTZSCH bezgl. der isomeren Nitrophenolsalze entsprechen und gleichzeitig an die rote Farbe des Tetrabrom-o-benzochinons (III.) erinnern, ließe

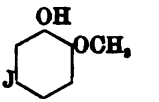


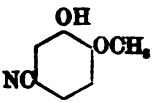
allerdings erwarten, daß sich von dem roten Salz auch eine Reihe ebenfalls gefärbter Ester ableiten sollte. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4332—35. 9/11. [6/8.] 1907. HARVARD-College.) STELZNER.

Ettore Mameli, *Über die Stellung des Jods in den zwei bekannten Jodguajacolen.* Vf. hatte gemeinsam mit G. PINNA (Arch. Farmac. **6**. 193; C. **1907**. II. 2044) durch Reduktion von Benzolazoguajacol, Diazotierung des 4-Aminoguajacols, Zers. des Diazoniumsalzes mit Kupferjodür ein Jodguajacol der Formel I., F. 43°, bereitet. Dieselbe Konstitution nehmen auch TASSILLY und LEROIDE (Franz. Pat. 371 982; C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 757; C. **1907**. II. 46) für ihr Jodguajacol, F. 88°, an, doch sind die von ihnen angeführten Beweisgründe nach Vf. nicht stichhaltig. Denn das Nitroguajacol von MELDOLA (Chem. News **73**. 302; C. **96**. II. 350) und COUSIN (Journ. Pharm. et Chim. [6] **9**. 276), auf dessen Konstitution TASSILLY und LEROIDE die ihres Jodguajacols hauptsächlich stützen, besitzt nach LUDWIG PAUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2773; C. **1906**. II. 1320) die NO_2-Gruppe in 5-Stellung, demzufolge handelt es sich auch bei dem Jodacetylguajacol von TASSILLY und LEROIDE um ein *5-Jod-1-acetylguajacol* (Formel II.) u. bei dem *Jodguajacol* um eine Verb. der Formel III. Vf. hat aber direkt die Kon-

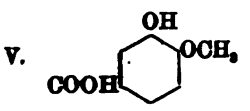


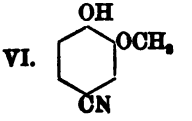


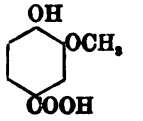




stitution dieser Verb. erwiesen, indem er das nach COUSIN bereitete Nitroguajacol reduzierte, das erhaltene Aminoderivat diazotierte und mit Kupfercyanür zersetzte, wobei das bisher unbekannte Nitril (Formel IV.) entstand, das bei der Verseifung die *Isovanillinsäure* (Formel V.) lieferte. In derselben Weise ergab das Vf. und PINNA als Ausgangssubstanz dienende *4-Aminoguajacol* das bereits bekannte Nitril der Formel VI und *Vanillinsäure* (Formel VII.).







Experimenteller Teil. Guajacol wurde durch Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid fast quantitativ in *Acetylguajacol*, Kp. 238—239°, übergeführt, dieses nach COUSIN, bezw. L. PAUL in essigsaurer Lsg. nitriert, das *Nitroacetylguajacol*, F. 101°, mit NaOH zum *5-Nitroguajacol*, F. 104°, verseift. 35 g der Nitroverb., in wenig A. gel. oder in W. suspendiert, wurden mit 90 ccm konz. HCl, darauf allmählich mit 45 g dünnen Zinnblättchen unter Kühlung, wenn erforderlich, behandelt. Nach dem Filtrieren und der Zers. mit H_2S wurde die eingeengte Lsg. des Chlorhydrats des 5-Aminoguajacols bei —2° mit 15 g $NaNO_2$ [die Lsg. des Nitrits wurde in der früher vom Vf. (l. c.) angegebenen Weise mittels einer Pipette direkt in die Fl. eingeführt] diazotiert, die Lsg. des Chlorhydrats des 5-Diazoguajacols auf die Lsg. von Kupfercyanürkalium nach SANDMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2653) gegossen, erhitzt, mit Ä. extrahiert, dann mit 5%ig. NaOH behandelt und mit HCl angesäuert. Das *5-Cyanguajacol* (*Nitril der Isovanillinsäure*) bildet (aus sd. W.) ziegelrote Nadeln von aromatischem Geruch, F. 124°, wl. in A., swl. in Bzl. und in k. W.; die gelbgefärbte, wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ violett. In konz. HNO_3 gel., bildet die Verb., in W. gegossen, ein gelbes *Nitroderivat*. Bei etwa 10-stdg. Erhitzen in wss., alkoh. Lsg. mit 3 Mol. KOH liefert das Nitril (1 Mol.) die *Isovanillinsäure*, $C_8H_8O_4$, F. 250°. — Das analog aus 4-Aminoguajacol über die Diazoverb. bereitete *Nitril*, F. 89—90°, entsprach den von RUPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2449; C. **97**. II. 1142) für das *4-Cyanguajacol* ange-

gebenen Eigenschaften und lieferte mit KOH *Vanillinsäure*, F. 207°. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 366—79. 21/10. [August.] 1907. Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Carl Bülow u. Richard Weidlich, *Über Derivate des [p-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäuredimethylesters.* Nach BÜLOW und WEIDLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3372; C. **1906**. II. 1561) geben Malonyldihydrazid und Methylmalonyldihydrazid mit Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lsg. Verbb., die sich von der Malonsäure in der Weise ableiten, daß an Stelle des Hydroxyds der Carboxylgruppen der einwertige 1-N-Imido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesterkomplex getreten ist. — Die Vff. haben die Hydrazide der Mesoxalsäurearylhydrazone, d. h. Verb., bei denen die H-Atome der mittelständigen Methylengruppe der Malonsäure durch den Rest : N·NH·R ersetzt sind, und zwar den *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredimethylester*, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C[:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3] \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$, untersucht. Dieser Ester liefert je nach den Versuchsbedingungen mit Hydrazin das *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuremonomethylestermonohydrazid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, das *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredihydrazid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$, u. das *4-p-Methylphenylhydrazon-3,5-pyrazolidon* (I.). Die Konstitution der beiden ersteren wurde durch ihr Verhalten gegen Aldehyde und Ketone, sowie gegen Diacetbernsteinsäureester ermittelt, mit dem sie analog den Malonyldihydraziden Imidodimethylpyrroldicarbonsäureesterderivate geben.

I.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C\begin{cases} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{cases}$$

Aus p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredimethylester in A. und 50%ig. Hydrazinhydratlsg. wird das *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuremonomethylestermonohydrazid* erhalten; gelbe Nadeln, F. 160°; ll. in A., Bzl., Eg., swl. in Ä., Lg. und k. W. — *Acetylverb.* $C_{10}H_{11}O_2N_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 186°; ll. in A., Bzl., Eg., wl. oder kaum l. in Ä., Lg. und W. — Das aus dem Esterhydrazid und Benzaldehyd in sd. A. dargestellte *Bensaldehydhydrazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, wird in gelben Nadeln vom F. 163° erhalten und ist in A., Bzl. und Eg. ll., in Ä., Lg. und W. wl. — Mit Aceton liefert das Esterhydrazid in sd., alkoh. Lsg. das *Acetonhydrazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$; gelbe Nadeln, F. 165°; ll. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä, Lg. und W. — Beim Kochen des Esterhydrazids mit Diacetbernsteinsäureester in Eg. und wenig W. entsteht der [*p-Methylphenylhydrazon*]-*mesoxalsäuremonomethylester*-[*mono-(1-imid-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester*)] (II.); gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 161—162°;

II. $$CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C[:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3] \cdot CO \cdot NH \cdot N\begin{cases} C(CH_3) : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C(CH_3) : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

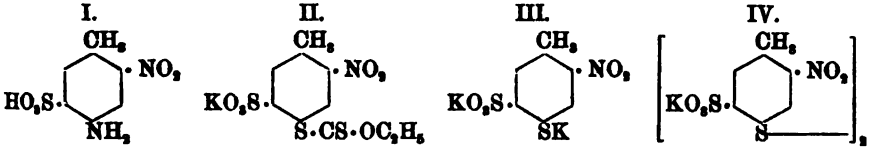
sll. in Aceton, Bzl., sll. in A., Ä., Eg., kaum l. in Lg. und W. — Beim Kochen der Mutterlauge des Esterhydrazids oder beim 4-stünd. Erwärmen des Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredimethylesters mit 50%ig. Hydrazinhydratlsg. unter Rückfluß wird das *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredihydrazid* erhalten; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 196°; ll. in A., Chlf., Eg., wl. oder kaum l. in Ä., Bzl., Lg. und W., l. in verd. Laugen. — *Diacetylverb.*, $C_3H_6N_2(CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Gelbes Pulver aus verd. A., F. 247°; ll. in A. u. Eg., wl. in Ä., Bzl. und W. — Das Dihydrazid gibt beim Kochen mit Diacetbernsteinsäureester in Eg. u. wenig W. den *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäure-bis-*[*1-imido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthyl-*

III. $$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C\left[CO \cdot NH \cdot N\begin{cases} C(CH_3) : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C(CH_3) : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases}\right]_2$$

ester] (III.); gelbe Nadeln, F. 241°; ll. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä., Lg. und W., l

in verd. NaOH. — Beim Einleiten von CO_2 in die bei der Darst. des Dihydrazids verbleibende Mutterlauge oder bei 12-stünd. Kochen des p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredimethylesters mit 50%ig. Hydrazinhydratlsg. und nachfolgendem Einleiten von CO_2 in die von dem gleichzeitig gebildeten Dihydrazid abfiltrierte Lsg. scheidet sich das *p-Methylphenylhydrazon-3,5-pyrazolidon* (I) (vgl. v. ROTHENBURG, Journ. f. prakt. Ch. [2] **51**. 77) ab; gelbe Krystalle aus A., F. 267°; swl. außer in Eg. und A. — Das aus dem Pyrazolidon durch Dimethylsulfat und Natronlauge dargestellte *1,2-Dimethyl-4-p-methylphenylhydrazon-3,5-pyrazolidon*, $C_{12}H_{14}O_2N_4$, krystallisiert aus verd. A. in roten Nadeln vom F. 170°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4326—32. 9/11. [17/12.] 1907. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Fr. Fichter, J. Fröhlich und **Marx Jalon**, *Über das 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol.* Nach FRIEDLÄNDER u. MAUTHNER (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 333; C. **1904**. II. 1174) beruhen die *färberischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe* darauf, daß in diesen neben einer oder mehreren chromophoren Gruppen Disulfidkomplexe vorhanden sind, welche unter Übergang in Mercaptangruppen die Löslichkeit in Schwefelalkalien bedingen und auf der Faser wieder als Disulfide fixiert werden. Diese Theorie wird durch die nachstehend referierten Verss. bestätigt: Es gelingt, einem Azofarbstoff die färberischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe zu verleihen, indem man in denselben zwei Mercaptangruppen (beim Vorhandensein nur einer solchen Gruppe läßt die Löslichkeit in Alkalien noch zu wünschen; vgl. H. A. MÜLLER, Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 357; C. **1906**. II. 1587), und zwar womöglich in o-Stellung zueinander, einführt. — Als Ausgangsmaterial diente die *4-Amino-2-nitrotoluol-5-sulfosäure* (I.); das *Diazoanhydrid* derselben wurde mit K-Xanthogenat in sehr wenig W. zum Brei verrieben und dann allmählich erwärmt; die N-Entw. begann bei 30° und wurde bei 70° stürmisch. Aus der erkalteten Fl. schied sich das *Kaliumsalz der 1-Methyl-2-nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosäure* (II.) in hellbraunen, ganz kleinen Prismen der Zus. $C_{10}H_{10}O_6NS_3K + 1^1/_2H_2O$ ab, die sich oberhalb 150° zers. und in W. oder h. A. ll. sind. — Beim Erwärmen mit wss. KOH tritt Umwandlung in das *Dikaliumsalz der 1-Methyl-2-nitrophen-4-thiol-5-sulfosäure* (III.) ein; fast schwarze Krystalle (u. Mk. dunkelrote Prismen), die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie unter Hellerwerden der Farbe bei 100—110° abgeben. Das entsprechende Pb-Salz ist ein hellgelber Nd. — Sowohl das feste K-Salz, als namentlich dessen wss. Lsg. oxydieren sich an der Luft zum *K-Salz des 1-Methyl-2-nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids* (IV.), das hellgelb ge-

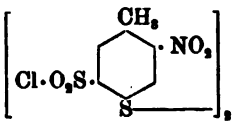


färbt und viel schwerer l. ist. Aus verd. A. krystallisiert es in gelben Nadeln der Zus. $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_4K_2 + 5H_2O$, die bei 120° wasserfrei werden und in absol. A. unl. sind. Die bitter schmeckende K-Verb. geht bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl in *1-Methyl-2-aminophen-5-sulfosäure-4-disulfid*, $C_{14}H_{16}O_6N_2S_4$, über; farblose Kryställchen aus W.

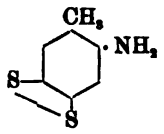
1-Methyl-2-nitrophen-5-sulfochlorid-4-disulfid (V.) durch 4-stdg. Erhitzen des K-Salzes der S. mit PCl_5 dargestellt; etwas bräunliche Säulen aus Toluol; F. 208°; gegen W. und A. ziemlich beständig; liefert beim Behandeln mit $SnCl_2$ + HCl *1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol*, das man am besten als Chlorhydrat, $C_7H_9NS_2 \cdot HCl$, isoliert. Krystallinischer, in trocknem Zustande recht beständiger Nd., der aus

verd. Salzsäure durch HCl-Gas gefällt wird und sich nur in angesäuertem W. unters. auflöst. Der in einer solchen Lsg. beim Zufügen von KOH entstehende Nd. ist in überschüssigem Alkali l.; das zugehörige Pb-Salz ist orangerot, zeigt also eine durch die Aminogruppe bewirkte Vertiefung der gewöhnlich nur gelben Nuance der Bleimercaptide. — Das freie Dithiol ist sehr leicht oxydabel; es geht an der Luft in ein gelbes, amorphes, in den gebräuchlichen Solvenzien unl., in kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe l. *Prod. der Formel $C_7H_7NS_3$* über, in welchem das *Disulfid* VI. (oder vielleicht ein Polymeres desselben) vorliegt. — Beim Erhitzen des Dithiolchlorhydrats mit Äthyljodid in alkoh.-alkal. Lsg. auf 80° bildet sich der *1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithioldiäthyläther*, $CH_3 \cdot C_6H_2(NH_2)(SC_2H_5)_2$; dickfl., basisches Öl; Kp_{25}. 225—227°, unter n. Druck nicht unzers. destillierbar. — Sulfat, $(C_{11}H_{17}NS_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln aus sehr verd. H_2SO_4. — Beim Erwärmen des Dithiolchlorhydrats mit Acetanhydrid + Na-Acetat entsteht *1-Methyl-2-diacetaminophen-4,5-dithioldiacetat*, $CH_3 \cdot C_6H_2(S \cdot COCH_3)_2 \cdot N(COCH_3)_2$; bräunliche Tafeln aus Toluol + PAe.; F. 114,5°; unl. in PAe., W., sonst ll.; wird schon bei längerem Kochen mit W. partiell verseift und l. sich in sd. verd. NaOH, indem sich die an Schwefel gebundenen Acylreste abspalten. — Das Chlorhydrat des 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiols läßt sich glatt diazotieren, wobei jedoch infolge der oxydierenden Wirkung der salpetrigen S. gleichzeitig die SH-Gruppen angegriffen werden, so daß bei der nachfolgenden Kupplung mit β-Naphthylamin *1-Methylphen-4,5-disulfid-2-azo-β-naphthylamin* (VII.) resultiert. Dunkelrotes, amorphes, in den üblichen Solvenzien

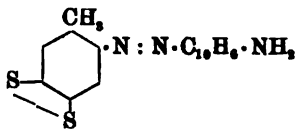
V.



VI.

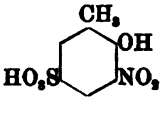


VII.



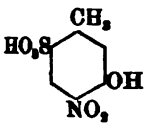
unl. Pulver, das von kons. H_2SO_4 mit blauer, von wss. Schwefelalkali mit dunkelroter Farbe aufgenommen wird. Bei letzterer Rk. tritt eine Reduktion zum zugehörigen *Dithiol* ein, denn der beim Ansäuern ausfallende Nd. ist partiell in A. l., und aus dieser Lsg. scheidet sich beim Stehen an der Luft oder Zufügen von Hydroperoxyd das rote Disulfid wieder aus. — Von der schwefelalkal. Lsg. des letzteren wird ungebeizte Baumwolle in roten Tönen angefärbt, die waschecht, aber weder licht- noch säureecht sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4420—25. 9/11. [17/10.] 1907. Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

G. **Schultz**, *Über Aminophenolsulfosäuren und Aminokresolsulfosäuren.* II. *o-Nitro-o-kresol-p-sulfosäure* u. *o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3345; C. **1906**. II. 1641.) *o-Nitro-o-kresol.* Zur Darst. löst man 300 g o-Kresol in 600 g Bzl., läßt in 2 Stdn. 1600 g HNO_3 (25° Bé. = 1,21 spez. Gewicht) unter gutem Rühren bei ca. 20° einfließen, trennt nach einigem Stehen die wss. Schicht ab und dest. die Benzollsg. mit Wasserdampf. Ausbeute an übergehendem o-Nitro-o-kresol 25—28% der Theorie; p-Nitro-o-kresol bleibt im Rückstand. o-Nitro-o-kresol geht bei mehrstündigem Erwärmen mit der doppelten Menge von kons. H_2SO_4 in dieselbe *o-Nitro-o-kresol-p-sulfosäure*, $C_7H_7O_6NS$ (Formel nebenstehend), über, welche durch Nitrieren der o-Kresolsulfosäure aus o-Kresol entsteht; krystallisiert mit 3 Mol. W., wovon 2 im Exsiccator, das letzte Molekül bei 120° fortgehen; ll. in W., Ä. und Aceton, l. in Essigester, fast unl. in Chlf.; gibt mit Basen zwei Reihen Salze, von denen die sauren wenig, die neutralen Salze intensiv gefärbt sind. — Saures Na-Salz, $C_7H_6O_6NS \cdot Na$; beim Ein-



gießen einer konz. wss. Lsg. der S. in eine gesättigte Kochsalzlsg.; hellgelbe, flache Nädelchen mit 1 Mol. W. (aus W.). — Neutrales Na-Salz, $C_7H_5O_6NS \cdot Na_2$; rote, zu Warzen vereinigte Nadeln mit 4 Mol. W. (aus H_2O). — $C_7H_6O_6NS \cdot K$; blaßgelbe Nadeln. — $C_7H_5O_6NS \cdot K_2$; gelblichrote Nadeln mit 1 Mol. H_2O. — Saures Ba-Salz, $(C_7H_6O_6NS)_2Ba$; gelbe, glänzende Schuppen mit 2 H_2O. — Neutrales Ba-Salz, $C_7H_5O_6NS \cdot Ba$; rote, wl. Krystalle mit $1^1/_2$ H_2O. — Das saure Sr-Salz, $(C_7H_6O_6NS)_2Sr + 2^1/_2$ H_2O, ist sehr charakteristisch; entsteht beim Kochen mit $SrCl_2$-Lsg.; citronengelbe Nadeln; verwandeln sich beim Stehen in der Mutterlauge in das in honiggelben Blättchen krystallisierende Salz mit 1 Mol. W. — $C_7H_5O_6NS \cdot Sr$; rote, in W. swl. Nädelchen mit $1^1/_2$ Mol. W. — $(C_7H_5O_6NS)_2Ca$; entsteht mit $CaCl_2$; gelbe Schuppen mit $2^1/_2$ H_2O. — $C_7H_5O_6NS \cdot Ca$; rote Nädelchen mit 4 H_2O. — Zur Darst. der *o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure*, $C_7H_9O_4NS + {}^1/_2$ H_2O, reduziert man 1 Tl. Nitrosäure mit 4 Tln. $SnCl_2$ und 10 Tln. konz. HCl; weiße, glänzende Nadeln; gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4319—22. 9/11. [1/10. 19,8.] 1907. München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

G. Schultz, *Über Aminophenolsulfosäuren u. Aminokresolsulfosäuren. III. o-Nitro-m-kresol-p-sulfosäure* und *o-Amino-m-kresol-p-sulfosäure. o-Nitro-m-kresol-p-sulfosäure* (Formel nebenstehend) wird durch Sulfieren von o-Nitro-m-kresol erhalten und ist identisch mit der S., welche durch Nitrieren von m-Kresol-o-sulfosäure entsteht. — Zur Darst. von *o-Nitro-m-kresol* wurden 200 g m-Kresol in 400 g Bzl. gel. u. unter gutem Rühren mit verd. HNO_3 (600 g) von 25° Bé. nitriert; nach Abtreiben des Bzl. gehen mit Wasserdampf 54,5 g o-Nitro-m-kresol über, 130 g p-Verb. bleiben zurück. — Je 50 g o-Nitro-m-kresol wurden mit 200 g konz. H_2SO_4 4 bis 6 Stdn. bei 70° auf dem Wasserbade erwärmt. *o-Nitro-m-kresol-p-sulfosäure*, $C_7H_7O_6NS$, bildet Nadeln (aus Essigester oder aus Aceton + Chlf.). — $C_7H_5O_6NS \cdot Na_2$; orangegelbe Prismen (nach P. GROTH) mit 3 H_2O, von denen im Exsiccator über H_2SO_4 $2^1/_2$ Mol. fortgehen. — Die S. geht mit $SnCl_2$ und HCl in *o-Amino-m-kresol-p-sulfosäure*, $C_7H_9O_4SN$, über; swl. in W. und anderen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4322—23. 9/11. [1/10. 19,8.] 1907. München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.



G. Schultz, *Über Aminophenolsulfosäuren u. Aminokresolsulfosäuren. IV. Über die Sulfierung des o-Nitro-p-kresols.* o-Nitro-p-kresol wird von gewöhnlicher H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei höherer Temperatur zerstört. Wendet man jedoch rauchende H_2SO_4 an, so erhält man eine N- u. S freie *Säure* $C_7H_8O_4$, welche wohl eine *Ketosäure* ist. Zur Darst. von *o-Nitro-p-kresol* wurden 100 g p-Kresol in 200 g Bzl. gel. und während 1 Stde. unter Umrühren u Kühlung mit W. bei ca. 20° mit 300 g HNO_3 (aus 1 Tl. roher HNO_3 u. 1 Tl. W.) behandelt, das Prod. mit Wasserdampf behandelt u. das mit übergehende u. zurückgebliebene o-Nitro-p-kresol — Ausbeute 126 g — über die Na-Verb. gereinigt. — Zur Darst. der *Säure* $C_7H_8O_4$ löst man 30 g o-Nitro-p-kresol in 50 g Schwefelsäuremonohydrat und läßt diese Lsg. langsam unter Rühren und Eiskühlung in 120 g H_2SO_4 von 20% SO_3-Gehalt einlaufen. Weiße Krystalle, F. 128°, ll. in W., A., Aceton, Eg. und Essigester, wl. in Bzl., unl. in Ä. und Chlf. — Ba-Salz, $(C_7H_7O_4)_2Ba$. — *Äthylester*, $C_9H_{12}O_4$; farblose, nach Melonen riechende Fl., Kp. 205°. — *Phenylhydrazon des Äthylesters;* gelbe Nadeln, F. 96°. — *Semicarbazon des Äthylesters;* weiße Nadeln, F. 110°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4324—25. 9/11. [1/10. 19,8.] 1907. München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

A. Hantzsch u. **W. H. Glover**, *Zur Konstitution und Körperfarbe von Deri-*

vaten der Dioxime des o-Benzochinons und Naphthochinons. Veranlaßt durch die Arbeit von J. SCHMIDT u. SÖLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2454; C. **1907**. II. 244) berichtet Vf. über ähnliche, bereits 1905 erhaltene Resultate. — Das schwach farbige *o-Benzochinondioxim* bildet dunkelrote Salze, aber ein farbloses Anhydrid. Alkyl- u. Acylderivate (I.) konnten nicht dargestellt werden. Die analogen Verbb. des *β-Naphthochinondioxims* (II.) sind, trotz der Farblosigkeit des Anhydrids (III.), gelb;

I. $C_6H_4<^{N\cdot OR(1)}_{N\cdot OR(2)}$ II. $C_{10}H_6<^{NOR(1)}_{NOR(2)}$ III. $C_{10}H_6<^{N}_{N}>O$ IV. $C_{10}H_6<^{N\cdot OCH_3}_{N\cdot OH}$

jedoch wechselt die Farbe mit der Natur des Lösungsmittels sehr stark. Die Intensität der Körperfarbe sinkt in der Reihe: Benzol-, Naphthalin-, Phenanthrenderivate. Besäßen alle diese Stoffe analoge Struktur:

$Ar<^{N}_{N}>O$	$Ar<^{N\cdot OH}_{N\cdot OH}$	$Ar<^{N\cdot OR_1}_{N\cdot OR_2}$	$Ar<^{N\cdot OMe}_{N\cdot OH}$
farblos.	schwach farbig.		stark farbig.

so müßte man annehmen, daß durch bloße Hydratisierung Körperfarbe auftreten und durch einfache Salzbildung wesentlich verstärkt werden kann. Die starke Farbvertiefung bei der Salzbildung, namentlich der Derivate des o-Benzochinondioxims, weist jedoch auf die Natur dieser o-Dioxime als Pseudosäuren hin:

Ketoid.	Gleichgewichte.	Chinoid.	
$Ar<^{N}_{N}>O$	$Ar<^{N\cdot OH(R_1)}_{N\cdot OH(R_2)}$	$\rightleftharpoons Ar<^{N\cdot OH(R_1)}_{N\cdot OH(R_2)}$	$Ar<^{N\cdot OMe}_{N\cdot OH}$
farblos.	schwach farbig.		stark farbig.

Hiernach würden die erwähnten Erscheinungen dem Satze von der Gleichfarbigkeit von Säure, Salzen und Estern nur scheinbar widersprechen, in Wirklichkeit auf intramolekularem Bindungswechsel beruhen.

Das o-Benzochinondioxim wird, da es leicht in sein Anhydrid und W. zerfällt, zur Reinigung so lange aus alkoh. Lsg. mit W. gefällt, bis es völlig geruchlos geworden ist. Die Substanz ist wl. in W.; die gelbe Lsg. reagiert sehr schwach sauer; durch Best. der Leitfähigkeit ergibt sich, daß das Dioxim 100 mal so schwach ist wie Essigsäure. In Alkalien l. mit blutroter Farbe; die unbeständigen Salze scheiden schon in W. spontan farbloses Anhydrid ab. Das Kaliumsalz erhält man aus A.-Lsg. durch äth. Kaliumäthylat als tiefrote M., die aber schon beim Trocknen mißfarbig wird. In der gelben, absol. äth. Lsg. zeigt sich durch trockenes NH_3 keine Veränderung; die B. des tiefroten Ammoniumsalzes erfolgt erst durch Zusatz von A. oder W. Das Dioxim löst sich auch in starken SS. blutrot; aus äth. Lsg. fällt durch HCl das rote, sehr unbeständige Hydrochlorid. — Aus *Tetrabrom-o-benzochinon* entsteht durch *Benzylhydroxylamin* beim Erwärmen in wss.-alkoh. Lsg. statt des erwarteten Tetrabromdioximbenzoats, $C_6Br_4(NOC_7H_7)_2$, *Benzylhydroxylamintribrom-o-chinon*: $C_6Br_4O_2 + H_2NOC_7H_7 = C_6Br_3(NHOC_7H_7)O_2 + HBr$. Hellorange Nadeln aus Eg. oder Bzl.; F. 170° unter Verkohlung; ll. — *β-Naphthochinondioxim-α-methyläther* (IV.) ist hellgelb; F. 161° (nicht 158°); die alkal. Lsgg., sowie die Alkalisalze sind tief orangegelb. — Neutrales K-Salz, aus dem Methyläther mit kons. KOH. — Saures K-Salz, aus A. durch $^1/_2$ Mol. äth. K-Methylat. — Die Salze zers. sich an feuchter Luft und werden durch W. weitgehend hydrolysiert, bezw. in das Dioximanhydrid verwandelt. — Saures Ag-Salz, rot. — Die Farbenintensität des Methyläthers ($^1/_{100}$-n. Lsg.) in den verschiedenen Medien ist: A. 1, Bzl. 2,1, Chlf. 3,6, KOC_2H_5 36,4. — Das *Benzoylderivat* (V.) schm., aus A. umkrystallisiert, bei 116—119°; hellgelb, doch schwächer als der Methyläther. Setzt man die Inten-

sität der $^1/_{100}$-n. Lsg. des Benzoylderivats in den verschiedenen Medien gleich 1, so ist die des Methyläthers in: A. 1,5, Chlf. 9,0, Bzl. 9,1. Auch die Lsgg. des Benzoylderivats in den 3 Medien sind verschieden intensiv gefärbt, u. zwar ist die in A. ca. 3 mal so dunkel wie die in Bzl. — Der *α Benzyläther* (VI.) wird erhalten durch Behandeln des *β-Naphthochinonmonoximbenzyläthers* (VII.) (goldgelbe Prismen;

V. $C_{10}H_6\begin{cases}N\cdot OCH_3\\N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\end{cases}$ VI. $C_{10}H_6\begin{cases}N\cdot OC_7H_7\ (\alpha)\\N\cdot OH\ (\beta)\end{cases}$ VII. $C_{10}H_6\begin{cases}N\cdot OC_7H_7\\O\end{cases}$

F. 101°), mit Hydroxylamin in A.; große, gelbe Prismen aus Chlf. + Aceton; F. 168°. Löst sich in alkoh. Alkalien orangegelb, geht aber rasch in Dioximanhydrid über. Das *Benzoylderivat* bildet schwach gelbe Nädelchen; F. 116°. — Folgende Tabelle veranschaulicht die Intensitätsunterschiede in den verschiedenen Medien:

$^1/_{100}$-n. Lsg. in	Naphthochinondioxim		Benzoylderivat vom	
	Methyläther	Benzyläther	Methyläther	Benzyläther
Alkohol	1	1	3,0	3,1
Benzol	2,1	1,8	1	1
Chloroform	3,6	3,7	2,0	2,1
Alkoh. KOH	36,4	36,3	—	—

Die hypsochrome (anti-auxochrome) Wrkg. des Benzoyls zeigt sich auch beim Benzyläther. — Nimmt man die Lsg. des β Naphthochinondioxim-α-benzyl-β-benzoylesters in Bzl. (die hellste) als Einheit, so ergibt sich folgende Übersicht:

Derivate des β-Naphthochinondioxims	$^1/_{100}$-n. Lsg. in		
	Benzol	Chloroform	Alkohol
α-Benzyl-β-benzoyläther	1,0	2,0	3,1
α-Methyl β-benzoyläther	1,2	2,3	3,5
α-Methyläther	10,6	21,1	5,2
α-Benzyläther	14,0	28,3	7,8

Es ist ersichtlich, daß die monosubstituierten Derivate intensiver farbig sind als die disubstituierten. Vor allem ist bemerkenswert, daß die Intensitäten der Lsgg. des β-Naphthochinondioxim-α-methyläthers und des Benzyläthers den Molekulargewichten der gelösten Stoffe fast genau proportional sind; z. B. $\frac{7,8}{5,2} = 1,4$ und $\frac{278}{202} = 1,37$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4344—50. 9/11. [15/10.] 1907.) Jost.

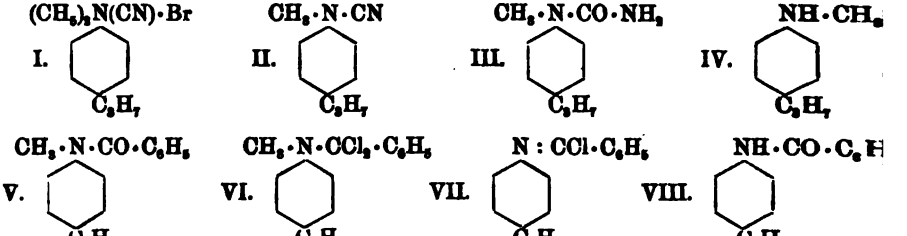
Bernardo Oddo, *Einwirkung der Pyridinorganomagnesiumverbindungen auf die Aldehyde.* Die *Pyridin-* u. *Chinolinorganomagnesiumverbb.* (Gaz. chim. ital. **34**. II. 420; C. **1905**. I. 541) zeigen das charakteristische Verhalten der GRIGNARDschen Verbb. Pyridinmethylmagnesiumjodid gibt z. B. mit Benzaldehyd *Methylphenylcarbinol*, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, ferner durch W.-Abspaltung aus diesem A. *Styrol*, $C_6H_5CH:CH_2$, sowie geringe Mengen einer Verb., die sich als der *Äther* des *Methylphenylcarbinols* erwies. Auch bei Einw. von Benzaldehyd auf Magnesiumphenylbromid erhielt Vf. den dem sekundären A. entsprechenden Ä., allerdings in weit geringerer Ausbeute. — Die B. des Ä. des Phenylmethylcarbinols stellt das erste Beispiel der Esterifizierung mittels der Salze organischer Basen dar. — Während ferner bei Anwendung von Methylmagnesiumjodid oder der erwähnten Pyridinverb.

Styrol bei Einw. von Benzaldehyd entsteht, gibt unter denselben Bedingungen Magnesiumphenylbromid und die entsprechende Pyridinverb. *Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$.

Experimenteller Teil. I. Benzaldehyd u. Magnesiummethylpyridinjodid. Die nach den früheren Angaben (l. c.) bereitete Pyridinverb. wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit kleinen Mengen Benzaldehyd, verd. mit dem gleichen Volumen wasserfreien Ä., versetzt, 24 Stdn. unter öfterem Schütteln stehen gelassen, dann mit Eis behandelt, mit verd. HCl (besser als mit Essigsäure) schwach angesäuert u. die äth. Schichten nach dem Waschen, Trocknen etc. fraktioniert. Außer geringen Mengen *Pyridin* u. *Styrol* wurden erhalten a) *Methylphenylcarbinol*, $C_8H_{10}O$, identifiziert durch sein *Benzoylderivat*, $C_6H_5CHO(CH_3)COC_6H_5$, farbloses Öl, Kp_{10}. 179 bis 180° u. b) *Methylphenylcarbinoläther*, $C_6H_5CH(CH_3)OCH(CH_3)C_6H_5$, Fl., Kp_{10}. 240 bis 245°, Kp. 335—340°. Mol.-Gew. gefunden kryoskop. in Bzl. 211,59—223,35, ber. 226. Beim Erhitzen am Rückflußkühler, sowie bei Einw. von k. 10%ig. KOH liefert der Äther eine in ihrer Natur noch aufzuklärende *Verb.*, gelbliche Nadeln, F. 90—92°, ll. in A., wl. in k., l. in w. Bzn., swl. in PAe. u. Lg., unl. in Alkalien, Carbonaten und verd. Mineralsäuren.

II. Benzaldehyd u. Magnesiumphenylpyridinbromid. Bei Einw. von Benzaldehyd auf irgendeine Organomagnesiumverb. entstehen nur geringe Mengen des theoretisch zu erwartenden *Diphenylcarbinols*. Das Magnesiumphenylpyridinbromid, bereitet aus 52 g Brombenzol, 6,5 g Mg-Pulver und 52 g Pyridin, ergab mit 34 g Benzaldehyd, verd. mit Ä., a) *Benzylalkohol*, C_7H_8O, Kp. 205—206°, Kp_{10}. 130 bis 135°, b) *Benzyläther*, $C_{14}H_{14}O$, Mol.-Gew. gefunden in Bzl. 172,04 und 183,53, ber. 198, c) *Tetraphenyläthan*, $C_{26}H_{22}$, F. 209°, identifiziert durch das *α,α,β,β-4-Nitrophenyläthan*, $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$, d) *Benzhydroläther*, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$, F. 110° und e) *Diphenylcarbinol*, $C_6H_5CHOHC_6H_5$, F. 67°. — Dieselben Prodd. entstanden bei Anwendung von *Phenylmagnesiumbromid*. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 356—66. 21/10. [Aug.] 1907. Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

Franz Sachs und **Walter Weigert**, *Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. VI.* (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2163; C. **1906**. II. 233.) Nach F. und L. Sachs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 517; C. **1905**. I. 736) entsteht bei der Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumbromid auf das aus diesem Reagens und Methyl-p-dimethylaminophenylcarbinol erhaltene n. Reaktionsprod. bei 100° eine Base $C_{11}H_{17}N$, in der das *Isopropyl-p-dimethylaminobenzol* (*N-Dimethylcumidin*), $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$, vermutet wurde. Die Vff. haben unter Benutzung des von v. Braun (Ber. Dtsch. Chem. Ges **37**. 2678; C. **1904**. II. 520) zur Entalkylierung tertiärer Amine angegebenen Verf. die Base nach folgendem Schema zum p-Cumidin abgebaut:



und damit die Richtigkeit der früheren Annahme bestätigt. — *N-Dimethylcumidin* Pikrat, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus A.; F. 112°. — Das *Brommethylat*

$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3Br$, wird als Nebenprod. bei der Einw. von Bromcyan auf die Base erhalten; es schm. nach dem Fällen seiner alkoh. Lsg. mit A. bei 165°. — Durch Umsetzung des Dimethylcumidins mit Bromcyan zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade wird man den eben erwähnten Brommethylat das *p-Isopropylphenylmethylcyanamid* (II.) als gelbliches Öl vom Kp_{16}. 165° erhalten. — Bei 10 Min. langem Kochen des Cyanamids mit 30%ig. H_2SO_4 entsteht das *N-Methyl-p-isopropylanilin-N-carbonsäureamid* (III.); stäbchenförmige Krystalle (aus HCl durch NH_3); F. 118°. — Bei längerem Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 geht das Säureamid in das *N-Methylcumidin* (IV.) über; aromatisch riechendes Öl; Kp_{11}. 111—112°. — $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$. In W. ll. Krystalle, F. 128°. — $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle (aus W. + wenig HCl), F. 192°. — Pikrat, $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 147°. — *Benzoylverb.* (V.), nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt. Prismen aus PAe., F. 58°; unl. in W., wl. in Lg., sonst ll. — Beim Erhitzen der Benzoylverb. mit PCl_5 (Phase VI.) im Ölbade entweicht unter lebhafter Rk. bei 123° Methylchlorid (Phase VII.); nach kurzem Erhitzen auf 140° wird dann das Reaktionsprod. mit Eiswasser zers. und aus dem erhaltenen Öl durch Ausziehen mit h. A. das *Benzoylcumidin* (VIII.) isoliert; Spieße aus A., F. 162°. — Letzteres wird durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150° in Benzoesäure und *Cumidin* gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4356—61. 9/11. [16/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz Sachs und **Walter Weigert**, *Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. VII.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Bei der Umsetzung des *Dimethylaminobenzaldehyds* mit *Organomagnesiumverbb.* erhält man je nach den Versuchsbedingungen Carbinole, ungesättigte KW-stoffe oder Verbb., in denen der Aldehydsauerstoff durch zwei Alkylreste ersetzt ist. 1. Die Carbinole bilden sich in normaler Weise aus je 1 Mol. Aldehyd und magnesiumorganischer Verb.; bei ihrer Isolierung sind Temperaturerhöhungen zu vermeiden. — 2. Ungesättigte KW-stoffe erhält man bei der direkten Dest. des Carbinols im Vakuum. — 3. Der Ersatz des Aldehydsauerstoffs durch zwei Alkylreste vollzieht sich in der Weise, daß auf das zunächst gebildete n. Reaktionsprod. die im Überschuß vorhandene magnesiumorganische Verb. einwirkt, z. B. bei CH_3J:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3 + BrMg \cdot CH_3 = MgO + MgBr_2 + (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2.$$

Zur Ausführung der Rk. läßt man zu der aus je 4 Mol. Mg und Alkylbromid in absol. Ä. erhaltenen Lsg. des Alkylmagnesiumbromids den Aldehyd hinzutropfen, entfernt den Ä. durch Abdampfen und Evakuieren, erhitzt die zurückbleibende M. 8 Stdn. auf 110°, zers. das Reaktionsprod. mit Eis, fügt verd. H_2SO_4 bis zur klaren Lsg. hinzu und fällt mit NH_3. Nach den drei Verff. haben die Vff. zur Ergänzung früherer Unterss. eine Reihe von Derivaten dargestellt.

Aus je 2 Mol.-Gew. n-Propylbromid u. Mg in Ä. erhält man durch 1 Mol.-Gew. des Aldehyds das *n-Propyl-p-dimethylaminophenylcarbinol* [*1-p-Dimethylaminophenylbutanol(1)*], $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, als weißliches Öl, das in einer Kältemischung erstarrt und dann bei 35° schm. Infolge seiner großen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und geringen Beständigkeit beim Kochen mit W., bezw. bei der Vakuumdest. konnte es nicht analysenrein erhalten werden. Sein Hydrochlorid, Pikrat und Platinat sind ölig. Sein *Jodmethylat*, $C_{13}H_{22}ONJ$, wird aus A. durch Ä. in Blättchen vom F. 161° gefällt. — Das Carbinol gibt bei der Dest. unter vermindertem Druck das *1-p-Dimethylaminophenylbuten(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$; weiße M., F. 25°, Kp. 275°, Kp_{10}. 149—150°, unl. in W., sonst ll.; riecht knoblauchartig; entfärbt Br-Eg.-Lsg. — $(C_{12}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Pfir-

sichgelber Nd. (aus HCl); krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol; F. 140° nach vorherigem Erweichen. — Pikrat, $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Stäbchen, F. 114,5°. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3)_2J$. Blättchen aus W., F. 212°. — Aus Isobutylbromid u. Mg (je 2 Mol.-Gew.) in Ä. wird durch den Aldehyd (1 Mol.-Gew.) das *1-p-Dimethylaminophenyl-3-methylbutanol(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, erhalten; Nadeln (aus h. Lg.), F. 77°, ll., außer in Lg. u. PAe. Sein Jodmethylat schm. bei 150°. — Bei der Dest. des Carbinols unter 15 mm Druck geht bei 148—149° das *1-p-Dimethylaminophenyl-3-methylbuten(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)_2$, als wasserhelles Öl über, das in einer Kältemischung erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur fl. ist. — *Pikrat*, F. 137°. — $(C_{13}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Pfirsichgelbe Spieße (aus verd. HCl), F. 154°.

Bei der Umsetzung des Aldehyds (1 Mol.-Gew.) mit Isoamylbromid u. Mg (je 2 Mol.-Gew.) in Ä. entsteht das *1-p-Dimethylaminophenyl-4-methylpentanol(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$; weißer Nd. (aus A. durch Eiswasser), F. 48°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{26}ONJ$. Gelblichweiße Krystalle (aus A.-Ä.), F. 141°. — Durch Dest. des Carbinols unter 9 mm Druck wird bei 164—166° das *1-p-Dimethylaminophenyl-4-methylpenten(1)*, $N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, als ein gelbes Öl erhalten, das in einer Kältemischung erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur fl. ist. — Pikrat, F. 111°. — Pt-Salz, F. 167°. — *Jodmethylat*. Krystalle (aus A.-Ä.), F. 180°. — Das aus Isopropylbromid, Mg u. dem Aldehyd erhaltene *1-p-Dimethylaminophenyl-2-methylpropanol(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Lg. bei 39°, sein Jodmethylat bei 118°. — Das aus dem Carbinol bei 11 mm und 134—135° dargestellte *1-p-Dimethylaminophenyl-2-methylpropen(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3)_2$, wird als farbloses Öl gewonnen, das zu einer bei 37° schm. M. erstarrt. — Pikrat, $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Stäbchen (aus Methylalkohol), F. 140°. — *Jodmethylat*, F. 170°. — Setzt man 1 Mol.-Gew. des Aldehyds mit je 4 Mol.-Gew. Isopropylbromid und Mg in Ä. um und erhitzt den Rückstand der äth. Lsg. auf 110°, so erhält man das *1-p-Dimethylaminophenyldiisopropylmethan* (*1-p-Dimethylaminophenyl-1¹-methoäthyl-2-methylpropan*), $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CH_3)_2]_2$; aromatisch riechendes Öl, Kp. 268°. — Pikrat, F. 150°. — Jodmethylat, F. 171°. — Auf analoge Weise werden aus 1 Mol.-Gew. Aldehyd und je 4 Mol.-Gew. Isoamylbromid und Mg (bei 120°) das *1-p-Dimethylaminophenyldiisoamylmethan* (*1-p-Dimethylaminophenyl-1¹-methobutyl-4-methylpentan*), $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$, als Öl vom Kp. 309—310°, bezw. Kp_{10}. 184—185° erhalten. — Jodmethylat, F. 175°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4361—67. 9/11. [16/12] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz Sachs u. Walter Weigert, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf den p-Dimethylaminozimtaldehyd.* Im Anschluß an die Einw. von magnesiumorganischen Verbb. auf den Dimethylaminobenzaldehyd (vgl. die beiden vorstehenden Reff.) haben die Vff. das Verhalten des *p-Dimethylaminozimtaldehyds*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CHO$, untersucht. Hier ließen sich am leichtesten die ungesättigten Verbb. gewinnen. Nur wenn, wie bei der Einführung des Phenylrestes, keine Gelegenheit zur Wasserabspaltung gegeben war, konnten die Carbinole isoliert werden. Eine Rk. nach Schema 3 (s. vorangehendes Ref.) wurde nicht beobachtet. — Bei Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid (aus je 2 Mol.-Gew. C_2H_5J und Mg) in Ä. mit dem Dimethylaminozimtaldehyd in Bzl. konnte das Carbinol nicht isoliert werden; es wurde bei der Dest. unter vermindertem Druck gleich das *1-p-Dimethylaminophenylpentadien(1,3)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$, erhalten; gelbe Krystallmasse aus A., F. 65°, Kp_{10}. 165—166°; l. in Ä. und Eg. mit gelber Farbe. Brom wird sofort entfärbt. Es liefert mit HBr bei 100° ein weißes Additionsprod. vom F. 100°. — Hydrochlorid. Weißer, an der Luft leicht veränderlicher Nd. — Pikrat,

$C_{13}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Schm. nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 145°. — Aus Brombenzol (2 Mol.), Mg (2 Mol.) und dem Aminoaldehyd (1 Mol.) erhält man in Ggw. von Jod nach dem Zers. mit NH_4 das *1-p-Dimethylaminophenyl-3-phenylpropen(1)-ol(3)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, als braunen Nd. Der Alkohol wird durch Lösen in Bzl. u. Fällen mit PAe. gereinigt, färbt sich bei 130° schwarz, schm. bei 160°, löst sich in Ä. mit gelber, in Eg. mit roter, in Chlf. und A. mit brauner Farbe und gibt mit $PtCl_4$ einen rotvioletten, mit CH_3J einen braunen Nd. — Durch Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid (je 2 Mol. Benzylchlorid u. Mg) in Ä. mit dem Aminoaldehyd (1 Mol.) wurde nach dem Ammoniakalischmachen eine halbfeste, graubraune M. erhalten, die beim Auskochen mit Aceton W. abspaltet. Beim Erkalten der Acetonlsg. schied sich das *1-p-Dimethylaminophenyl-4-phenylbutadien(1,3)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, krystallinisch aus; gelbe Krystalle aus Lg., F. 171°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4368—69. 9/11. [16/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Theodor Curtius, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen.* III. Abhandlung. **Hermann Fr. Bollenbach**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure.* (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 238; C. **1907**. II. 1498.) Kocht man 2,4-Dinitrobenzoesäure in A. mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so entsteht *2-Nitro-4-aminobenzoesäure;* es wird also die p-Nitrogruppe reduziert. Hydrazinhydrat und *2,4-Dinitrobenzoesäureester* wirken je nach den Bedingungen in verschiedener Weise aufeinander ein. Fügt man Hydrazinhydrat zu einer alkoh. oder äth. Lsg. des Esters, so entsteht ein Gemisch von *Nitroaminoester* u. *Bisnitroaminobenzoylhydrazin*, nicht, wie zu erwarten, das Hydrazid der Dinitro- oder der Nitroaminosäure; trägt man aber die warme, alkoh. Lsg. des Dinitroesters in eine ebensolche von Hydrazinhydrat ein, so entsteht nur Nitroaminoester. *2-Nitro-4-aminobenzhydrazid* erhält man beim Kochen des Nitroaminoesters mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat. Das Hydrazid liefert mit salpetriger S. *Nitroaminobenzazid*, das durch einige Umsetzungen charakterisiert wurde. Durch weitere Einw. von salpetriger S. Nitrooxybenzazid zu erhalten, gelang nicht. Kocht man das Nitroaminobenzazid mit W., so entsteht symm. Bisnitroaminophenylharnstoff und dessen Spaltungsprod. 2-Nitro-1,4-phenylendiamin, beim Kochen mit A. entsteht Nitroaminophenylurethan.

Experimentelles. *2,4-Dinitrobenzoesäure.* 100 g 2,4-Dinitrotoluol werden in 600 ccm kons. H_2SO_4 von 50° gelöst und unter 60° allmählich mit 100 g Chromsäure versetzt. Dann wird unter Kühlung langsam W. zugesetzt. Weiße Krystalle. F. 179°; wl. in k. W. und A. — *2-Nitro-4-aminobenzoesäure*, $C_7H_6O_4N_2$. 10 g 2,4-Dinitrobenzoesäure in 30 ccm absol. A. werden mit 100 ccm reinsten Hydrazinhydrats versetzt und gekocht. Ziegelrote Nädelchen aus h. W. F. 255°; wl. in k. W. und A., sowie in verd. Salzsäure. — Ag-Salz, $C_7H_5O_4N_2Ag$. Grünlichbraune Schuppen; wl. in W., A., Ä. u. SS. — Na-Salz, $C_7H_5O_4N_2Na + 2H_2O$. Rotbrauner, körniger Nd. Etwas l. in A. — *2,4-Dinitrobenzoesäureäthylester.* 50 g der S. in 150 ccm A. werden mit HCl gesättigt und 5—6 Stunden gekocht. Weiße Nadeln aus A., F. 41°. — *2-Nitro-4-aminobenzoesäureäthylester*, $C_9H_{10}O_4N_2$. Eine warme Lsg. von 5 g Hydrazinhydrat in 5 g absol. A. wird mit 10 g Dinitrobenzoesäureester in 25 ccm absol. A. versetzt und 3 Stunden gekocht. Hellgelbe Nadeln aus verd. A. oder h. W. F. 130°. Der Ester liefert beim Kochen mit Natronlauge die zugehörige S., konnte aber aus dieser durch Veresterung nicht erhalten werden.

2-Nitro-4-aminobenzhydrazid, $C_7H_9O_3N_4 = (NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CONH \cdot NH_2$. 2 g Nitroaminobenzoesäureester werden mit 3 g etwas verd. Hydrazinhydrats (Kp. 116 bis 118°) $^1/_2$ Stunde gekocht. Goldgelbe Blättchen oder rötlichgelbe Säulen aus h. W. F. 212°; ll. in A., Alkalien u. verd. Mineralsäuren, wl. in Eg., unl. in Ä.,

Bzl., Chlf. und Lg. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. und FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen. — *Benzal-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{11}O_3N_4$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CONH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrazid in h. W. beim Schütteln mit Benzaldehyd. Dunkelgelbe Krystalle aus h. A. F. 187—189°; ll. in A. und Eg., unl. in W., Chlf., Bzl. und Ä. — *o-Oxybenzal-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{11}O_4N_4$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CONH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OH$. Aus je 1 g Hydrazid u. o-Oxybenzaldehyd in h. W. Gelbe Krystalle aus A. F. 210°; unl. in W., l. in A. u. Ä. — *Aceton-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{10}H_{13}O_3N_4$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CONH \cdot N : C(CH_3)_2$. Aus dem Hydrazid in k. W., beim Schütteln mit Aceton. Goldgelbe Krystalle aus W. F. 204—206°; ll. in A. und Ä. — *Dibenzoyl-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{21}H_{16}O_5N_4$ = $(NO_2)(C_6H_5 \cdot CONH)C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH(CO \cdot C_6H_5)$. Aus 1 g Hydrazid in h. W. mit Natronlauge und 4—5 g Benzoylchlorid beim Schütteln. Krystalle aus A. F. 239—241°. — *Triacetyl-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{13}H_{14}O_6N_4$ = $(NO_2)(CH_3 \cdot CONH)C_6H_3 \cdot CON(CO \cdot CH_3) \cdot NH(CO \cdot CH_3)$. Aus 1 g Hydrazid beim Erwärmen mit 4—5 g Essigsäureanhydrid. Blättchen aus h. W. F. 255°; ll. in W., A., Eg., unl. in Ä. — *Bis-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_6N_6$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2)(NO_2)$. Aus 2,4-Dinitrobenzoesäureester mit alkoh. Hydrazinhydrat oder aus dem Hydrazid beim Kochen mit alkoh. Jodlsg. Gelbbraune Krystalle aus h. W. F. 238°; unl. in k. W. u. Ä., l. in Alkalien und SS.

2-Nitro-4-aminobenzazid, $(NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CON_3$. 2 g Nitroaminobenzhydrazid in h. W. werden mit Eg. und nach dem Erkalten mit 1 g Natriumnitrit in 50 ccm W. versetzt, bis sich rote Flocken ausscheiden. Die Verb. ist unl. in W., A. und Ä. und verpufft beim Erhitzen. Sie wird durch verd. Natronlauge schon in der Kälte unter Rückbildung der S. verseift. — *2-Nitro-4-aminobenzanilid*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CONHC_6H_5$. 1 g Nitroaminobenzazid wird mit überschüssigem Anilin 6—8 Stdn. gekocht. Weiße Nadeln aus h. W. F. 226°; wl. in W., A. und Ä. — *Acetyl-2-nitro-4-aminobenzanilid*, $C_{15}H_{13}O_4N_3$ = $(NO_2)(CH_3 \cdot CONH)C_6H_3 \cdot CONHC_6H_5$. Aus dem Anilid beim Kochen mit überschüssigem Eg. Dunkelgelbe Nadeln aus h. W., F. 238°; unl. in k. W., A. und Ä. — *2-Nitro-4-aminophenylurethan*, $(NO_2)(NH_2)C_6H_3NH \cdot COOC_2H_5$, entsteht beim Kochen des Nitroaminoazids mit überschüssigem A. Dunkelroter Sirup. Daneben entstand *2-Nitro-1,4-phenylendiamin* vom F. 137°. — *Symm. Bis-2-nitro-4-aminophenylharnstoff*, $C_{13}H_{12}O_5N_6$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot NHCONH \cdot C_6H_3(NH_2)(NO_2)$. Beim Kochen des Azids mit viel W. Schwarzbraune, körnige M., unl. in W., A., Ä. und Eg. Liefert beim Kochen mit konz. Natronlauge 2-Nitro-1,4-phenylendiamin.

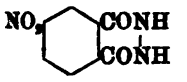
Nitrobenzol wird bei 125° durch Hydrazinhydrat zu *Anilin*, o-Nitrophenol bei 105° zu *o-Aminophenol*, p-Nitrophenol bei 115° zu *p-Aminophenol*, m-Dinitrobenzol in alkoh. Lsg. in der Kälte zu *m-Nitranilin* reduziert, während sowohl m- als auch p-Nitrobenzoesäure bei 125° unverändert bleiben. Schüttelt man eine Lsg. von p-Nitrosodimethylanilin in Lg. mit Hydrazinhydrat, so entsteht *Tetramethyldiaminoazoxybenzol*, $C_{16}H_{20}ON_4$. Braune, metallglänzende Nadeln aus h. A. F. 243°. Daneben entsteht p-Aminodimethylanilin. Die Azoxyverb. läßt sich auch bequem erhalten, wenn man in die feuchte, äth. Lsg. von p-Nitrosodimethylanilin überschüssiges Natriumamalgam einträgt. (Journ. f. prakt. Chem. [2] **76**. 281—301. 12/10. 1907. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Theodor Curtius, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen.* IV. Abhandlung. **Alfred Hoesch**, *Über β-Nitro- und β-Aminophthalhydrazid.* Da sich *Phthalylhydrazid* nicht nitrieren läßt, wurde das *β*-Nitrophthalhydrazid aus *β*-Nitrophthalsäurediäthylester dargestellt. Das *β-Nitrophthalhydrazid* (I.) entsteht in Form seines Diammoniumsalzes, aus dem es mit verd. Essigsäure freigemacht

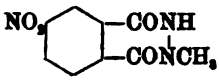
wird. Das Nitrophthalhydrazid ist stärker sauer als Phthalhydrazid und wird aus der alkal. Lsg. nicht mit CO_2 frei gemacht. Trotzdem ist auch bei ihm nur ein Imidwasserstoff durch Metalle ersetzbar. Mit Schwefelammonium läßt es sich zu *β-Aminophthalhydrazid* reduzieren, das auch direkt aus Nitrophthalsäureester und Hydrazinhydrat bei 120—130° entsteht. Dies ist bemerkenswert, da die meisten Mononitrosäuren durch Hydrazinhydrat nicht reduziert werden (siehe vorsteh. Ref.). Das Aminophthalhydrazid ist schwächer sauer als das Nitrophthalhydrazid. Es bildet nur mit starken Basen beständige Salze; in SS. ist es l., bildet aber mit ihnen keine beständigen Salze. Die Aminogruppe des Aminophthalhydrazids läßt sich diazotieren und gibt dann die gebräuchlichen Diazoreaktionen.

Experimenteller Teil. *β-Nitrophthalhydrazid-diammonium*, $C_8H_9O_4N_5$ = $NO_2 \cdot C_6H_3 : (CO \cdot NH—)_2, N_2H_4$. Aus 50 g β-Nitrophthalsäurediäthylester in der gleichen Menge A. beim Kochen mit 20 g Hydrazinhydrat. Tiefroter, amorpher Nd., ll. in W., wl. in h. A., unl. in Ä. Schmilzt bis 300° nicht. Scheint auch in einer gelben Modifikation zu bestehen. Liefert in wss. Lsg. beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin. — *β-Nitrophthalhydrazid*, $C_8H_5O_4N_3$ (I.). Aus dem Diammoniumsalz in w. W. mit verd. Essigsäure. Hellgelbes Pulver oder goldgelbe Täfelchen, F. 298°, unl. in k., swl. in h. W., unl. in k. A., Ä., Chlf., Bzl. Sublimiert. — K-Salz, $C_8H_4O_4N_3K + 3H_2O$. Scharlachrote, prismatische Nädelchen, die bei 150° das Krystallwasser verlieren und dunkelgelb werden; ll. in w., wl. in k. W., swl. in A. — Ca-Salz, $C_{16}H_8O_8N_6Ca$. Orangegelber Nd. Undeutliche Krystalle aus h. W., unl. in A. — Cu-Salz, $C_{16}H_8O_8N_6Cu$. Krystallinischer, grüner Nd. Die Lsg. des K-Salzes gibt mit den meisten Metallsalzen wl. Nd. β-Nitrophthalhydrazid wird von Brom und von H_2SO_4 nicht verändert, von starker Salzsäure bei 150° gespaltet. — *Methyl-β-nitrophthalhydrazid*, $C_9H_7O_4N_3$ (II.). Aus dem trockenen K-Salz des β-Nitrophthalhydrazids und CH_3J bei 150°. Gelbe Nadeln aus A., F. 295°, zll. in W., l. in Alkalien mit roter Farbe. — *Diacetyl-β-nitrophthalhydrazid*, $C_{12}H_9O_6N_3$ = $NO_2 \cdot C_6H_3 : [CON(CO \cdot CH_3)—]_2$. Aus β-Nitrophthalhydrazid und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen. Farblose Blättchen aus A., F. 165°. — *β-Nitrophthalhydrazidcarbonsäureester*. $C_{11}H_9O_6N_3$ (III.). Aus dem trockenen K-Salz

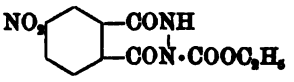
I.



II.



III.

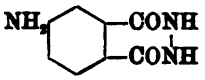


des β-Nitrophthalhydrazids und Chlorkohlensäureester beim Kochen. Gelbliche Blättchen aus Ä., F. 115°, sll. in A., zll. in Ä., swl. in Bzl. und Lg. Liefert beim Kochen mit W. β-Nitrophthalhydrazid zurück. β-Nitrophthalhydrazid wird von rauchender HNO_3 und kons. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte, von Chromsäurelsg. in der Wärme zu β-Nitrophthalsäure oxydiert.

β-Aminophthalhydrazid, $C_8H_7O_2N_3 + H_2O$ (IV.). Aus 10 g β-Nitrophthalhydrazid in viel Ammoniak durch Einleiten von H_2S bei 60°, bis die tiefrote Farbe hellbraun geworden ist, Kochen und Einleiten von CO_2. Gelbliche Nadelbüschel aus h. W. (mit 1 Mol. H_2O). Schmelzen nicht bis 300°. Entsteht auch aus β-Nitrophthalsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat bei 130—140°; wl. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., l. in Alkalien. In h. verd. SS. l., wird beim Erkalten wieder in freier Form abgeschieden. Na-Salz, $C_8H_6O_2N_3Na + 7H_2O$. Hellgelbe Nadeln; l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. — Ca-Salz, $C_{16}H_{12}O_4N_6Ca$. Fleischfarbener Nd., wl. in h. W., unl. in A. und Ä. — Cu-Salz, $C_{16}H_{12}O_4N_6Cu$. Bräunlicher Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in β-Aminophthalhydrazid und ein hellgrünes, basisches Cu-Salz, $C_8H_7O_2N_3Cu$ (?). Die Lsg. des β-Aminophthalhydrazids gibt mit vielen Metallsalzen wl. Ndd. β-Aminophthalhydrazid wird von kons. Salzsäure bei

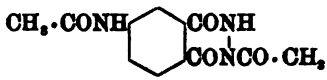
150° unter B. von m-Aminobenzoesäure gespalten, von warmer verd. HNO_3, Permanganat u. Bichromat völlig zerstört. — *Äthyl-α-aminophthalhydrasid*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (V.). Aus dem trockenen Na-Salz mit C_2H_5J bei 130—140°. Gelbe Flocken aus W., F. 155° unscharf, sll. in A., zll. in h. W., wl. in Ä. und Bzl. — *Diacetyl-β-aminophthalhydrasid*, $C_{12}H_{11}O_4N_3$ (VI.). Aus β-Aminophthalhydrasid u. Essigsäure-

IV.



V.

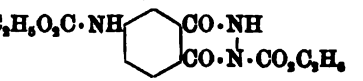
VI.



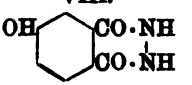
anhydrid beim Kochen. Gelbliche Täfelchen aus A., F. 212°, ll. in h. A., swl. in Ä. und Bzl. Wird beim Kochen mit W. verändert. — *β-Aminophthalhydrasiddicarbonsäureester*, $C_{14}H_{15}O_6N_3$ (VII.). Aus dem trockenen Na-Salz des β-Aminophthalhydrasids mit 2 Mol. Chlorkohlensäureester bei 150°. Gelbliche Blättchen aus Ä., sll. in A., zll. in Ä., swl. in Bzl., Lg., Chlf. Sintert bei 100°, F. ca. 148 bis 150°.

β-Oxyphthalhydrasid, $C_8H_6O_3N_2$ (VIII.). Aus 5 g β-Aminophthalhydrasid in verd. H_2SO_4 durch Diazotieren mit 1,8 g $NaNO_2$ u. Erwärmen. Gelbliches, amorphes Pulver, F. über 300°. In Alkalien gelbrot l., wird durch SS., nicht durch CO_2, gefällt; l. in kons. H_2SO_4; beim Verdünnen in freiem Zustande abgeschieden; unl. in k. W., A., Ä., Bzl. und Chlf. — *Resorcinazophthalhydrasid*, $C_{14}H_{10}O_4N_4$ (IX.). Aus

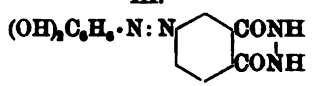
VII.



VIII.

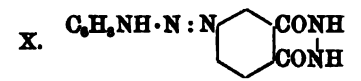


IX.

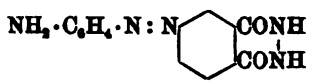


diazotiertem β-Aminophthalhydrasid und alkal. Resorcinlsg. Dunkelrotes Pulver aus Eg., ll. in Alkalien, wl. in SS., unl. in k. W., A., Ä. — *Benzol-β-diazoaminophthalhydrasid*, $C_{14}H_{11}O_2N_5 + {}^1/_2H_2O$ (X.). Aus 10 g β-Aminophthalhydrasid in verd. Salzsäure durch Diazotieren (3,5 g $NaNO_2$) und Kuppeln mit 6,5 g Anilinchlorhydrat in 50 ccm W. Fällt bei Zusatz von Natriumacetat. Orangegelber Nd. Krystalle aus absolutem A. Zers. sich bei 185—187° unter Volumenvergrößerung, ohne klar zu schmelzen; ll. in Alkalien, unl. in W., Bzl., Lg., Ä., sll. in h. A. — *p-Aminobenzol-β-azophthalhydrasid* (XI.). Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}O_2N_5Cl + {}^1/_2H_2O$,

X.

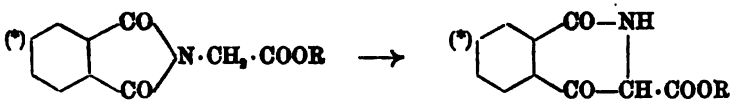


XI.



entsteht aus 10 g Benzol-β-diazoaminophthalhydrasid mit 5 g Anilinchlorhydrat u. 25 g Anilin bei 45°. Mkr. Prismen, tief dunkelrot mit Metallglanz, F. unscharf 240°. Das freie p-Aminobenzol-β-azophthalhydrasid, $C_{14}H_{11}O_2N_5$, entsteht aus dem Chlorhydrat durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit CO_2. Rote Flocken aus verd. A., amorph. Zers. sich über 290°; swl. in W., sll. in h. A., unl. in Bzl. und Lg., l. in SS. und Alkalien. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 301—30. 12/10. 1907. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

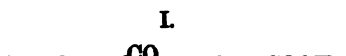
Viktor Jürgens, *Zur Kenntnis der m-Toluylsäure.* Nach FINDEKLEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3542; C. **1905**. II. 1678) u. KUSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1971; C. **1904**. II. 237) wird die von GABRIEL u. COLMAN aufgefundene *Umlagerung des Phthalylglycinesters in 1,4-Dioxychinolincarbonsäureester-(2)* mittels Natriummethylat:

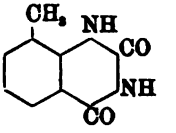


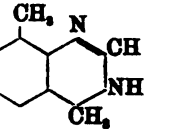
durch in (*)m-Stellung zum Carbonyl befindliche Substituenten nicht gehindert; bei Anwesenheit einer o-ständigen Methylgruppe tritt jedoch, wie Vf. ermittelte, die Isomerisation — wohl aus sterischen Gründen — nicht mehr ein. — Zur Darst. von *α-Methylphthalsäure*, $C_6H_3(CH_3)^1(COOH)^{2,3}$, ging Vf. von der *2-Nitro-1,3-toluylsäure* aus; diese wurde reduziert und dann diazotiert; bei dem Vers., hierauf NH_2 nach SANDMEYER durch CN zu ersetzen, trat jedoch nicht die Cyan-, sondern eine OH-Gruppe ein; und auch bei dem zugehörigen *Methylester* war das Resultat das gleiche. Es sollte dann das der *Aminosäure* entsprechende *Nitril* in gleicher Richtung geprüft werden; zu seiner Herst. wurde die 2-Nitro-m-toluylsäure in ihr *Chlorid*, dann in das *Amid* u. das *Nitril* übergeführt; bei der Reduktion des letzteren erfolgte jedoch gleichzeitige Verseifung des Cyanrestes, so daß *2-Amino-m-toluylsäureamid* resultierte. Schließlich wurde das Ziel in der Weise erreicht, daß Vf. den *2-Nitro-m-toluylsäuremethylester* reduzierte, dann NH_2 durch CN ersetzte und verseifte. — Bei der *Nitrierung der m-Toluylsäure* nach FINDEKLEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3553; C. **1905**. II. 1680) erhält man nur etwa 50% des 2-Nitroderivates; in der Mutterlauge ist ein Gemisch isomerer SS. vorhanden, aus dem Vf. durch Behandeln mit $CH_3 \cdot OH$ + HCl einen *?-Nitro-m-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N$, vom F. 81—82° isolieren konnte. Die zugehörige Säure schm. bei 217°, ist aber mit der bei 219° fl. werdenden 2-Nitro-m-toluylsäure nicht identisch. Der durch Reduktion erhaltene *?-Amino-1,3-toluylsäuremethylester* hat den F. 118°. — Durch Erwärmen der *2-Nitro-m-toluylsäure* mit PCl_5, Abdestillieren des $POCl_3$ im Vakuum bei 70° u. Eintragen des zurückbleibenden krystallinischen *Chlorids* in alkoh. Ammoniak wurde das bei 192° schm. *Amid*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten; bei der Dest. mit P_2O_5 im Vakuum ging es in das *Nitril*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$, über. Nadeln aus A.; F. 84°; liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium auf 100° *2-Amino-m-toluylsäureamid*, $C_9H_{10}ON_2$; Krystalle aus W.; F. 149°. — Zur Umwandlung in den *Methylester* wurde die *2-Nitro-m-toluylsäure* in 5 Tln. eisgekühltem Methylalkohol mit HCl-Gas behandelt. Krystalle aus Methylalkohol; F. 74°. — Wird von Zn + HCl in Methylalkohol zum Chlorhydrat, $C_9H_{11}O_2N \cdot HCl$ + H_2O des *2-Amino-m-toluylsäuremethylesters* reduziert, wobei die Ausbeute 75% der Theorie erreicht. Der freie Ester wird aus dem Salz durch viel W. als dickes, nach Apfelsinenschalen riechendes Öl gefällt. Nach kurzem Kochen mit Kupfercyanür ist der diazotierte Aminoester in *2-Cyan-m-toluylsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_3(CN) \cdot COOCH_3$, übergegangen, der sich aus dem Rk.-Prod. durch Übertreiben mit Wasserdampf leicht rein erhalten läßt. Spitze Nadeln aus Lg.; F. 68—70°. — Kocht man den Nitrilester 3—4 Stdn. mit dem 10-fachen Vol. 20%ig. HCl und dampft die Fl. dann auf die Hälfte ein, so beginnt die in allen Solvenzien, außer Bzl., Lg. u. PAe., ll. *α-Methylphthalsäure* auszufallen. Aus 3 Tln. Essigester krystallisiert sie in flachen Nadeln, die bei 150° sintern u. bei 154° unter Aufschäumen schm.; die mit NH_3 neutralisierte wss. Lsg. gibt mit Ag- und Pb-Nitrat amorphe, in h. W. unl. Ndd., während Ba- und Ca-Chlorid krystallinische Fällungen hervorrufen. — Das *Imid* der Säure schm. bei 187°, das *Anhydrid* bei 114—115°; letzteres ging beim Erhitzen mit Glykokoll im Xylolbade in *α-Methylphthalylglycin* (I.) über. Verfilzte Nadeln aus W.; F. 195°; all. in h. W.; der bei 105° schm. *Methylester*, $C_{12}H_{11}O_4N$, blieb beim Behandeln mit Natriummethylat unverändert.

Die *2-Amino-m-toluylsäure* vom F. 172° diente noch zur Darst. der folgenden cyclischen Verbb.: Als ihre wss., mit K-Cyanat versetzte Lsg. nach 24 Stdn. eingedampft, der Rückstand mit verd. HCl übergossen und nochmals zur Trockne ge-

bracht wurde, resultierte das *8-Methyl-2,4-dioxychinasolin* (II.); Krystalle aus A.; F. 283°. — Ließ sich durch etwa ½-stdg. Kochen mit $POCl_3$ + PCl_5 in *8-Methyl-2,4-dichlorchinasolin*, $C_9H_5N_2Cl_3$, verwandeln; verfilzte Flocken aus Ä.; F. 140°. — Wird von Eg. + HJ zu *8-Methyldihydrochinasolin* (III.) reduziert, wobei die Aus-

I. 

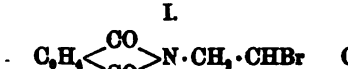
II. 

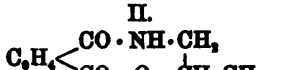
III. 

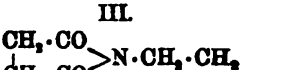
beute jedoch nur ⅙ der angewandten Substanzmenge beträgt; kurze, zugespitzte Prismen aus Lg.; F. 112°; äußerst ll., außer in Lg.; Chromat, Gold- u. Platinsalz, $(C_9H_9N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, krystallisieren gut. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4409—15. 9/11. [18/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.). STELZNER.

Paul Mendelssohn-Bartholdy, *Über Derivate von Imiden zweibasischer Säuren.* Bei der *Umwandlung des β-Brom- in β-Oxypropylphthalimid* treten ganz analoge Zwischenphasen auf, wie sie von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2389; C. **1905**. II. 475) bei der entsprechenden γ-Verb. isoliert werden konnten; bei einigen Bromalkylderivaten des Succin- und Diphenylmaleinimids ließ sich jedoch kein den Phthalylabkömmlingen vergleichbares Verhalten feststellen. — I. Derivate des β-Brompropylphthalimids. Wird die Verb. I. 1 Stunde mit eisgekühltem alkoh. Kali geschüttelt, so erhält man beim Vermischen des Filtrates mit Ä. das K-Salz der *β-Brompropylphthalaminsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$, als voluminösen Nd., der mit HBr die freie S. liefert. Rhombische Platten aus Essigester; F. 126°; beim Erhitzen über den F. bildet sich das Imid wieder zurück. — Die *cyclische Iminbase* II. wurde in Form des Chlorhydrats, $C_{11}H_{11}O_2NCl$, aus ihrem schon von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2409; C. **1905**. II. 477) beschriebenen Nitrosoderivat durch Eindampfen mit der 5-fachen Menge verd. HCl im Vakuum bei 50° zu 42% der Theorie gewonnen. Äußerst hygroskopische Nadeln aus A. + Ä.; F. 134—135°; spaltet sich bei längerem Stehen in wss. Lsg., sowie bei kurzem Erwärmen mit W. zu der *salzsauren Aminobase*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$, auf. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{11}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Goldglänzende, langgestreckte Rhomben; F. 190° unter Zers. — Die freie Iminobase scheidet man aus dem salzsauren Salz am besten mit methylalkoh. $NaOCH_3$-Lsg. ab; rechteckige Stäbchen aus ganz wenig lauwarmem A.; F. 138°; sll. in W., A., wl. in Ä., Essigester. — Geht beim Erwärmen mit W., langsam auch schon beim Kochen mit etwas feuchtem Essigester, in die bereits formulierte *β-Aminopropylphthalestersäure* über; rhombische Platten aus 6 Tln. W.; F. 168° unter Zers. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{14}O_4NCl + 2H_2O$. Scharf zugespitzte Nadeln aus wenig w. W., die bei 87° partiell, bei 165° klar schm. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Säulenförmige Krystalle aus konz. Lsg.; F. 204° unter Aufschäumen. — *β-Oxypropylphthalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, entsteht durch 1-stünd. Kochen der Verb. I. mit alkoh. KOH; Prismen aus viel PAe.; F. 73°; ll. in A., Bzl., Essigester, wl. in W., Lg.

II. Über Bromalkylsuccinimide. Diese Verbb. sind in W. viel leichter l. und werden von Alkalien weit rascher gespalten als die entsprechenden Phthalimidoderivate. — *β-Bromäthylsuccinimid* (III.) erhielt Vf. durch Eindampfen des

I. 

II. 

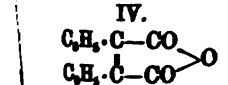
III. 

Succinimids mit $NaOC_2H_5$-Lsg. im Vakuum und 12-stünd. Erhitzen des hinterbleibenden Na-Salzes mit Äthylenbromid auf 150° zu 60—70% der Theorie. Nadeln aus Lg.; F. 56—57°; auch im Vakuum nicht unzers. flüchtig; ll. in k. W., A., Ä.; wl. in k. PAe., Lg.; die wss. Lsg. reagiert neutral. — Wird von eisgekühlter 2-n. KOH zu *β-Bromäthylsuccinaminsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, aufgespalten; flache Blättchen aus Bzl.; F. 101°; ll. in A., Essigester, wl. in Ä., PAe., Lg.; die wss. Lsg. reagiert sauer; wird von SS. und Alkalien leicht gespalten und zers. sich auch beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen rasch. — *γ-Brompropylsuccinimid*, $C_4H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, mit Trimethylenbromid dargestellt. Ausbeute ca. 60%. Blättchen aus PAe.; F. 52°; ll. in A., Ä., Chlf., h. W. — Die um $1H_2O$ reichere Säure war nicht zu erhalten, auch das *β*-Brompropylsuccinimid konnte nicht gewonnen werden, da das zu seiner Bereitung dienende, durch Dest. von bernsteinsaurem Allylamin als bei 249° sd. Fl. dargestellte *N-Allylsuccinimid* keinen HBr addierte.

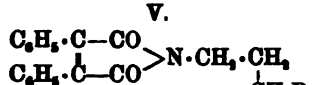
III. Über Bromalkyldiphenylmaleinimide. Mit Rücksicht auf die von Gabriel u. Cohn (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3228) hervorgehobene Ähnlichkeit im Verhalten des Phthalsäure- und Diphenylmaleinsäureanhydrids untersuchte Vf. die bis dahin noch unbekannten Bromalkylimide der Diphenylmaleinsäure in der gleichen Richtung. Das aus Benzylcyanid und Jod gewonnene *7,7'-Dicyanstilben*, $C_6H_5 \cdot C(CN) : C(CN) \cdot C_6H_5$, wurde in kons. H_2SO_4 aufgenommen u. die violette Lsg. nach 24 Stdn. in W. gegossen; das *Diphenylmaleinsäureanhydrid* (IV.) schied sich hierbei als ziegelroter Nd. aus, der nach dem Umkrystallisieren aus A. den F. 155° zeigte. — Kocht man das Anhydrid mit alkoh. NH_3 bis zur Lsg. u. dampft dann den A. fort, so fällt das *Diphenylmaleinimid*, $(C_6H_5)_2C_2(CO)_2{>}NH$, in gelben Flocken aus; gelbgrüne Nadeln aus wenig Bzl.; F. 217°. — Das beim Eindampfen mit kons. Na-Äthylatlsg. im Vakuum als gelber Rückstand erhaltene Na-Salz des Imids wurde etwa 1 Stde. mit Trimethylenbromid gekocht; es hatten sich dann 70% der Theorie an *γ-Brompropyldiphenylmaleinimid* (V.) gebildet. Gelbe, breite Nadeln aus wenig A.; F. 112°; die bei langsamem Auskrystallisieren entstehenden dunkelgrünen Prismen geben beim Zerreiben ein ebenfalls hellgelbes Pulver; ll. in Ä.; die grüne Lsg. fluoresziert stark gelbgrün. — *β-Bromäthyldiphenylmaleinimid*, $(C_6H_5)_2C_2(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, entsteht (mit Äthylenbromid) langsamer als das Propylderivat; Ausbeute ca. 70%. Sechseckige, bräunlichgrüne Tafeln, bezw. bei rascher Ausscheidung hellgelbe Kryställchen aus der stark fluorescierenden alkoh. Lsg.; F. 94°. — Die Diphenylmaleinimidderivate erwiesen sich gegen wss. und alkoh. Kali, sowie gegen HBr viel beständiger als die entsprechenden Phthalimidabkömmlinge.

IV. Succin- und Diphenylmaleinglycinester. Nach Gabriel u. Colman läßt sich der Phthalylglycinester mittels $NaOC_2H_5$ in ein Isochinolin umwandeln; die vergleichshalber dargestellten Bernstein- und Diphenylmaleinsäurederivate erwiesen sich jedoch der gleichen Umformung nicht zugänglich. — Der noch nicht beschriebene *Diphenylmaleylglycinester* (VI.) wurde aus Diphenylmalein-

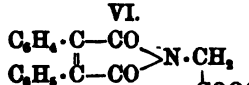
IV.



V.



VI.



imidnatrium durch 1-stünd. Erhitzen mit Chloressigester auf 160° in fast theoretischer Menge gewonnen; aus der konz., stark fluorescierenden, alkoh. Lsg. schied er sich in gelblichgrünen Nadeln ab; F. 109°. — Bei 4-stündigem Erhitzen mit Natriummethylatlsg. im Rohr auf 100° bildete sich lediglich *Diphenylmaleinsäureanhydrid*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4400—8. 9/11. [18/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

Stelzner.

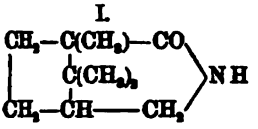
Marc Tiffeneau, *Jodhydrine und Alkyljodhydrine des Styrols.* Unterwirft man Styrol in Ggw. von Ä. der Einw. von Jod und HgO, so erhält man ausschließlich das Jodhydrin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, während sich in Ggw. von A. neben einer wechselnden Menge dieses Jodhydrins die entsprechenden Alkyljodhydrine, $C_6H_5 \cdot CHOR \cdot CH_2J$, bilden. Die Konstitution der letzteren ergibt sich vor allem aus ihrer leichten Überführbarkeit in die α-Alkoxystyrole durch alkoh. Kalilauge, diejenige des Jodhydrins, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, durch dessen Übergang in Acetophenon bei der Dest. selbst unter vermindertem Druck, bezw. in einen Phenylglykoläther, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OR$, bei der Einw. von Na-Alkylat oder alkoh. Kalilauge. — *Phenylglykoljodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, farblose Fl., Kp_{13}. 148—152° unter starker Zers. in Acetophenon, D^0. 1,667. Liefert bei der Einw. von Na-Methylat den *ω-Monomethyläther*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OCH_3$, Kp_{13}. 132°, Kp_{760}. 237—238°, D^0. 1,080, u. eine *Verb.* $C_{16}H_{16}O_2$, Kp_{13}. 195—197°, D^0. 1,098, welche 2 Atome Brom fixiert und sich leicht in Acetophenon zers. Bildet bei der Einw. von alkoh. Kalilauge den korrespondierenden *ω-Monoäthyläther*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp_{760}. 242—243°, D^0. 1,054, und eine Fraktion vom Kp_{15}. 187—190°. Unter dem Einfluß von trockenem KOH in Ggw. von Ä. geht das Jodhydrin in Styroloxyd, unter der Einw. einer konz. $AgNO_3$-Lsg. in *Phenylacetaldehyd* über.

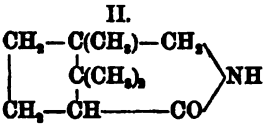
Phenylglykolmethyljodhydrin, $C_6H_5 \cdot CHOCH_3 \cdot CH_2J$, Kp_{14}. 135—138° (korr.), Kp. 245—250° unter geringer Zers., D^0. 1,596. Wird durch alkoh. Kalilauge in *α-Methoxystyrol*, Kp. 196—197° (korr.), D^0. 1,0178, durch Silbernitrat, Silberacetat u. langsam auch durch Silberoxyd in Phenylacetaldehyd verwandelt. — *Phenylglykoläthyljodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOC_2H_5 \cdot CH_2J$, Kp_{16}. 142—144°, D^0. 1,530, geht unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge in *α-Äthoxystyrol*, Kp. 209—210° (korr.), D^0. 0,991, über. — *Phenylglykolamyljodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOC_5H_{11} \cdot CH_2J$, Kp_{15}. 170—175°, wird durch alkoh. Kalilauge in *α-Amyloxystyrol*, Kp. 255—259°, D^0. 0,943, durch Silbernitrat in Phenylacetaldehyd verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 811—13. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

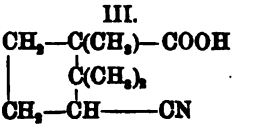
H. Rupe u. I. Splittgerber, *Zur Kenntnis der beiden Aminocampholsäuren.* Bei der elektrolytischen Reduktion des Camphersäureimids haben TAFEL u. ECKSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3274; C. **1901**. II. 1161) ein mit Hilfe der Pikrate trennbares Gemisch von α- (I.) u. β-*Camphidon* (II.) erhalten; andererseits erwähnen ODDO und LEONARDI (Gaz. chim. ital. **26**. 409; C. **1906**. II. 354), daß bei der Reduktion der α-Camphernitrilsäure (III.) das Chlorhydrat einer (von ihnen irrtümlicherweise als β- statt α- bezeichneten) Aminocampholsäure (IV.) gewonnen wird, die beim Erhitzen über den F. in eine Anhydroverb. übergeht. Letztere ist von den Vff. nunmehr als identisch mit α-Camphidon erkannt worden; gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, daß auf analogem Wege aus der (bis dahin noch unbekannten) β-Aminocampholsäure (VI.) das β-Camphidon darstellbar ist. — Durch Kochen der Nitrosocamphidone mit Alkalien sind dann TAFEL u. BUBLITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3806; C. **1906**. I. 36) zu *Lactonen der zugehörigen Oxysäuren*, den sogen. *Campholiden* (VII. u. VIII.) gelangt. Als die Vff. das Chlorhydrat ihr β-Aminosäure mit salpetriger S. behandelten, ergab sich eine unbeständige Oxycampholsäure, deren Lacton mit dem β-Campholid identisch sein sollte, in den Eigenschaften von diesem jedoch abwich. Wahrscheinlich haben TAFEL u. BUBLITZ, der bereits von ihnen selbst gemachten Annahme entsprechend, ein Gemisch isomerer oder polymerer Substanzen in den Händen gehabt, während die von den Vff. in der Kälte dargestellte, bisher aber nur in kleiner Menge gewonnene Substanz wohl rein sein dürfte.

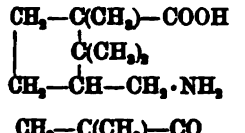
Bei der *Darst. des Isonitrosocamphers* wendet man am besten Äthylnitrit an; die Ausbeute ist dann um 15% höher, das Arbeiten rascher und angenehmer als

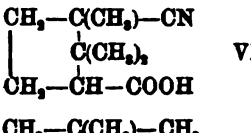
bei Benutzung des bisher gebräuchlichen Amylnitrits. — Beim Kochen des Isonitrosocamphers mit Essigsäureanhydrid soll man nach TIEMANN, LEMME u. KERSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2953; C. **1900**. II. 1177) eine quantitative Ausbeute an *α-Campheroximitrilsäure* (III.) erzielen; die Vff. erreichten jedoch höchstens

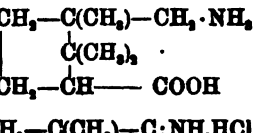
I. 

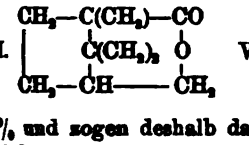
II. 

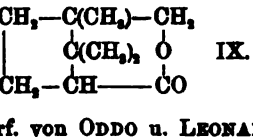
III. 

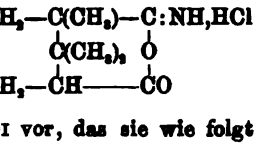
IV. 

V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

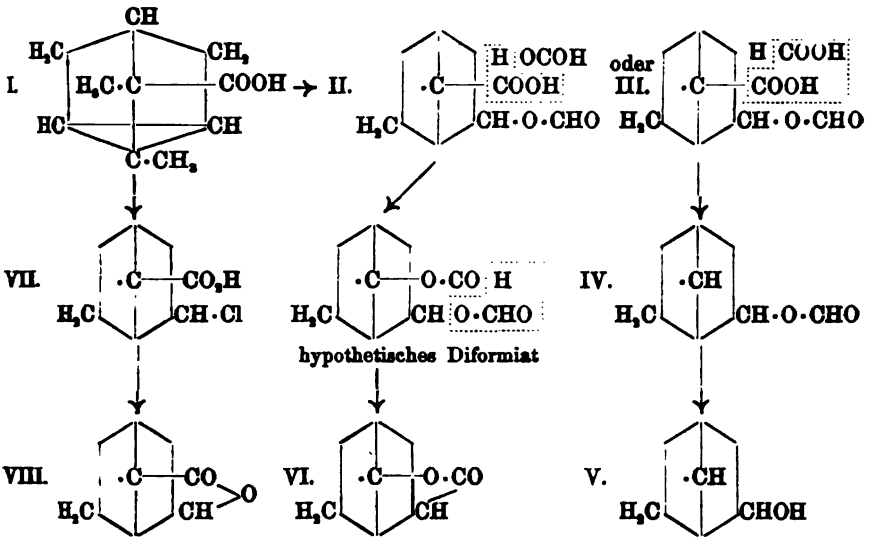
30% und zogen deshalb das Verf. von ODDO u. LEONARDI vor, das sie wie folgt modifizierten: Zu mit etwas Lg. versetztem PCl_5 gibt man unter Schütteln u. Abkühlen langsam die gleiche Menge Isonitrosoverb. hinzu und vermischt nach beendigter HCl-Entw. vorsichtig mit W. Der in fast theoretischer Menge ausfallende Nd. ist nach dem Lösen in Soda u. Wiederausfällen mit HCl rein. — Die Reduktion zur *α-Aminocampholsäure* (IV.) mit Na + A. verläuft wenig glatt; nur ein Teil des Prod. ist in HCl l. und muß behufs Befreiung von hartnäckig anhaftendem Harz noch durch Kochen mit CuO in das Cu-Salz verwandelt u. dann mittels H_2S regeneriert werden, wobei das ausfallende CuS auch die Verunreinigungen mit niederreißt. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}O_2N \cdot HCl$. Krystallinisches Pulver aus A. + Ä. oder Lg.; F. 247—248°; ll. in W., A.; unl. in Ä., Lg., Bzl. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{19}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rotgelbe Blättchen aus W. — Die Aminosäure hat stärker basischen als sauren Charakter: sie ist in HCl ll., in Alkalien erst nach längerem Kochen l.; versetzt man ihre salzsaure Lg. mit Disulfit, so fällt — im Gegensatz zur *β*-S. — nichts aus. — Bei längerem Erhitzen des Chlorhydrats auf 260—270° bildet sich ein Sublimat von *α-Camphidon* (I.); prismatische Krystalle aus W.; F. 230—231°. — Pikrat. Gelbe Nädelchen; F. 190—192°; ll. in A., swl. in W.

Beim Kochen des *Campheroximids* mit NaOH soll nach den älteren Angaben ausschließlich die *β-Campheraminsäure* entstehen; Vff. beobachteten jedoch, daß hierbei gleichzeitig immer etwas *α*-S. auftritt, und fällten deshalb die k. Lg. des Na-Salzes fraktioniert mit HCl. Hierdurch gelingt eine glatte Trennung, da, solange die Fl. noch nicht mineralsauer ist, sich lediglich *β*-Säure ausscheidet. Die aus W. umkrystallisierte S. schm. bei 180—182°; schüttelt man sie in der Kälte mit nur 2 Tln. Acetylchlorid, so erstarrt sie rasch zu dem krystallinischen *Isoimidchlorid* (IX.), das bei allmählichem Eintragen in gekühltes 12%ig. Ammoniak die *β-Campheroximitrilsäure* (V.) liefert. Krystalle aus W.; F. 109—110°. — Die Reduktion zur *β-Aminocampholsäure* (VI.) wird am besten in viel A. mit Na vorgenommen und ergibt dann 40—50% des Ausgangsmaterials an Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}O_2N \cdot HCl$. Krystallinisches Pulver aus sehr verd. HCl; F. 215—222°; ll. in W., A.; unl. in Ä., Lg., Bzl.; ll. in SS., schwerer in Alkalien, so daß auch bei dieser Aminosäure der basische Charakter überwiegt. — Durch Erhitzen des Chlorhydrats über den F. oder Versetzen der wss. Lg. mit $NaHSO_3$ erhält man, infolge Wasserabspaltung aus der primär entstehenden freien Aminosäure, direkt *β-Camphidon* (II.); hexagonale Säulen aus W.; F. 227—228°; wl. in k. W., ll. in h. W., Aceton, Lg., k. A.,

Bzl., Chlf. — *Harnstoff der β-Aminocampholsäure*, $HOOC \cdot C_9H_{14} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus der Aminosäure und K-Cyanat in sehr verd. HCl; prismatische Krystalle aus W.; F. 203—204°; ll. in A., Aceton; swl. in W.; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. Geht bei längerem Erhitzen über den F. glatt in β-Camphidon über. — Erwärmt man bei der Einw. von salpetriger S. auf die Aminosäure, so gewinnt man beim Dest. viel Camphersäureanhydrid; schüttelt man dagegen in der Kälte bis zu beendigter N-Entw., so erhält man ein dickes Öl, das sich beim Kochen mit Barytwasser in das Ba-Salz der *β-Oxycampholsäure*, $(OH \cdot CH_2 \cdot C_9H_{14} \cdot CO \cdot O)_2Ba$, verwandelt, eine gelbe, lackartige, in W. sll. M., die sich zu einem krystallinischen Pulver zerreiben läßt. — Beim Zerlegen des Salzes mit HCl entsteht *β-Campholid* (VIII.); terpenartig riechendes Öl; Kp_{12}. 121—122°; wl. in W., ll. in A., Ä.; leicht mit Wasserdämpfen flüchtig; wird von Soda auch in der Wärme nur langsam, von w. NaOH dagegen rasch gelöst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4311—18. 9/11. [10/10.] 1907. Basel.)
STELZNER.

F. W. Semmler und **K. Bartelt**, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Weitere Untersuchungen über die Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$; ein neuer Norcampher und seine Derivate.* Um weiteren Einblick in die Konstitution der *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$ (I.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3101; C. **1907**. II. 699) zu gewinnen, haben Vff. neue Verss. angestellt; da die genannte S. sowie ihre Derivate einem Ringtypus angehören, wie er bisher in der Natur nicht beobachtet worden ist, so reagieren sie auch in durchaus ungewöhnlicher Weise.

Wenn verd. H_2SO_4 auf die tricyclische gesättigte Teresantalsäure einwirkt, so entsteht das, wie später nachgewiesen werden wird, bicyclische ungesättigte α-Santen, es muß daher bei diesem Übergange Ringsprengung und wohl auch Umlagerung stattfinden; es gelingt aber nicht, den als Zwischenprod. auftretenden Ester oder Alkohol zu fassen. Kocht man aber Teresantalsäure (10 g) mit reiner, kons. Ameisensäure (30 ccm) $^3/_4$ Stdn. lang unter Rückfluß, so wird nicht nur CO_2 abgespalten, sondern offenbar auch der Dreiring gesprengt; die bei der Einw. von H_2SO_4 nicht faßbaren Zwischenprodd. lassen sich hier aber nach Entfernung der Ameisensäure mittels W. und Sodalsg. isolieren, und zwar sind es ihrer zwei, das Formiat eines Alkohols $C_9H_{16}O$ und ein Lacton $C_{10}H_{14}O_2$. Aus dem Auftreten dieser beiden, durch einmalige Dest. zu trennenden Verbb. — das Lacton erstarrt nach dem Abdestillieren des Formiats im Destillierkolben — ist zu folgern, daß der Reaktionsverlauf kein einfacher ist. Der erwähnte Ester ist das *Formiat des π-Norborneols*, $C_{10}H_{16}O_2$ (IV.) (die CH_2-Gruppe des Brücken-C-Atoms ist in den Formeln II.—VIII. nur durch einen Punkt angedeutet), Kp_9. 87—94°, D^{20}. 1,0092, n_D = 1,46559, α_D = −10° 15′ (100 mm), das beim Kochen mit alkoh. KOH *π-Norborneol*, $C_9H_{16}O$ (V.) (so genannt, weil die OH-Gruppe in gleicher Stellung sich befindet wie im Borneol und Isoborneol, und eine der beiden CH_2-Gruppen des dimethylierten C-Atoms im Camphersystem durch H ersetzt erscheint), Krystalle (aus PAe.), F. 68—70°, Kp_9. 87—88°, liefert. Der Alkohol, sowie das durch Kochen mit Acetanhydrid aus ihm entstehende *Acetat des π-Norborneols*, Kp_9. 89—90,5°, D^{20}. 0,987, n_D = 1,45962, sind bisher nur inaktiv erhalten worden. Das π-Norborneol läßt sich durch CrO_3 in Eisessigsg. zu *π-Norcampher*, $C_9H_{14}O$, Kp_9. 75—76°, D^{20}. 0,966, n_D = 1,46900, oxydieren, der bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, F. etwa 30°. Daß in diesem Mol. neben der CO-Gruppe eine CH_2-Gruppe vorhanden ist, ergibt sich aus der B. einer *Oxymethylenverb.* $C_{10}H_{14}O_2$, Kp_9. 110—113°, D^{20}. 1,066, n_D = 1,50045, mittels Isoamylformiat, die in Alkali l. ist und sich mit $FeCl_3$-Lsg. intensiv blauviolett färbt. Durch Na und A. wird das Keton zu einem Alkohol $C_9H_{16}O$, F. 91—92°, Kp_9. 88°, reduziert, der wahrscheinlich stereoisomer zum π-Norborneol ist und vorläufig als *π-Norisoborneol* bezeichnet werden soll.



Das neben dem Formiat auftretende *Lacton* $C_{10}H_{14}O_2$ (VI.), F. 190°, entsteht in etwa gleicher Menge wie jenes; das unter Ringsprengung und Anlagerung von Ameisensäure primär gebildete Reaktionsprod., eine Formiatcarbonsäure II. oder III., zerfällt also in zweifacher Weise. Durch Reduktion mittels Na und A. geht das Lacton in einen *Glykol* $C_{10}H_{18}O_2$, F. 254°, über, der beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 ein mit Wasserdampf flüchtiges Prod., F. 148°, wahrscheinlich ein *Oxyd* $C_{10}H_{16}O$, liefert. Als Nebenprod. entsteht bei der Reduktion die zugehörige *Oxysäure* $C_{10}H_{16}O_3$, F. 196°, die auch durch Aufspaltung des Lactons mittels verd. alkoh. KOH zu erhalten ist; *Methylester* $C_{11}H_{18}O_3$, Kp_9. 125°, D^{20}. 1,098, n_D = 1,486 16.

Wie schon MÜLLER gefunden hat (Arch. der Pharm. **238**. 376; C. **1900**. II. 480), wird Hydrochlorteresantalsäure (VII.) durch verd. NaOH in ein *Lacton* $C_{10}H_{14}O_2$, F. 103°, übergeführt; dieses liefert bei der Reduktion ebenfalls einen, jedoch nicht erstarrenden *Glykol* $C_{10}H_{18}O_2$, Kp_{10}. 160—163°, und daneben eine *Oxysäure* $C_{10}H_{16}O_3$, F. 159°; *Methylester* Kp_9. 120—123°, D^{20}. 1,089, n_D = 1,48228. In welchem Verhältnis die beiden Lactone zueinander stehen, bleibt noch festzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4485—72. 9/11. [30/10.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

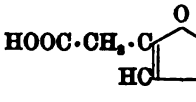
H. John Henderson, *Das optische Drehungsvermögen von Rosmarinöl.* Allgemein wird angegeben, daß *Rosmarinöl* rechtsdrehend ist, allerdings sind die Anforderungen, die bezüglich des Drehungsvermögens gestellt werden, ziemlich verschieden; desgleichen wird meist verlangt, daß der bei der fraktionierten Dest. erhaltene Vorlauf (10% des ursprünglichen Öles) ebenfalls rechtsdrehend ist. Vf. hat nun die Beobachtung gemacht, daß in England (Hitchin) aus frischem Kraute (alsbald nach dem Schneiden) zu verschiedenen Zeiten des Jahres gewonnenes Rosmarinöl sowohl rechts- als auch linksdrehend sein kann; so zeigte ein Muster des Öles eine Rechtsdrehung $\alpha_{D_{10}}$ = +5° 4′ (200 mm-Rohr), während drei andere aus den letzten Jahren (1905—07) stammende Muster sich als linksdrehend, α_D = −0° 24′ bis −2° 48′ (100 mm-Rohr), erwiesen. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 599. 9/11. 1907.)

HELLE.

Hans von Liebig, *2,4(3,5)-Dioxytritansäurelacton und (m)-Oxytritansäure-*

lacton. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 275; C. **1907**. II. 1519.) Bei der Vereinigung von Benzil mit Resorcin entstehen zwei Dioxytritansäurelactone. Dem in größerer Ausbeute entstehenden Lacton vom F. 168° hat Vf. früher m-Stellung (3,5-Stellung) der Hydroxyle zugeschrieben. Ein Beweis dafür ließ sich nicht erbringen. Vf. hatte daher versucht, das entsprechende Monoxytritansäurelacton zu erhalten, was auch durch Vereinigung von Benzil und Phenol gelang (l. c.). Inzwischen hat die Arbeit von A. v. BAEYER u. DIEHL (LIEBIGs Ann. **354**. 167; C. **1907**. II. 984) gezeigt, daß ein mit dem „m"-Oxytritan des Vfs. identisches Prod. aus Salicylsäuremethyläther und Brombenzol entsteht. Die Verb. ist demnach *o-Oxytritan*, ebenso das entsprechende Lacton *o-Oxytritansäurelacton*. Das als *3,5-Dioxytritansäurelacton* bezeichnete Lacton ist entsprechend *2,4-Dioxytritansäurelacton*, und das mit letzterer Konstitution belegte Prod. ist *2,6-Dioxytritansäurelacton*. Das *o-Methoxytritanol* spaltet beim Kochen mit Eg. u. HJ das Methyl ab. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 367—68. 12/10. 1907.) POSNER.

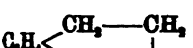
Hyp. Trephiliew, *Über Bromderivate der Dimethyl- und Trimethylfurandicarbonsäuren.* Versucht man, die *Methronsäure* (s. nebensteh. Formel) in wss. Lsg. zu bromieren, so wird sie tiefgreifend zers.; bleiben die trocknen Krystalle dagegen mehrere Monate lang der Einw. von Bromdämpfen ausgesetzt, so erhält man als krystallin. M. die *Tetrabrommethronsäure*, $C_9H_4O_5Br_4$. — Analog wurden dann auch der *Methyl-* u. *Äthylester der tetrabromierten S.* dargestellt. — Die Stellung der Halogenatome ist noch nicht bekannt. Bei längerem Kochen der S. mit W. und PbO wurde Bernsteinsäure, beim Oxydieren mit HNO_3 Oxalsäure beobachtet. — Durch *Kondensieren von Malcinsäure mit Acetessigester* in Ggw. von Essigsäureanhydrid erhielt Vf. eine krystallin. *Verb.* $C_{11}H_{14}O_5$ vom F. 137°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4388—89. 9/11. [10/7.] 1907. Charkow. Lab. von Prof. USSIPOW.) STELZNER.



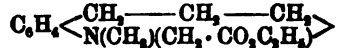
E. Wedekind und **O. Wedekind**, *Über die Aktivierung einer cyclischen asymmetrischen Ammoniumbase.* (*XXX. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom;* Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1646; C. **1907**. 1739.) Während das zweisäurige Äthylendikairolinium bereits von WEDEKIND u. JOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1838; C. **1905**. II. 27) aktiviert werden konnte, ist das Problem, solche einwertigen asymm. Ammoniumsalze, bei denen 2 Valenzen des Stickstoffs in der Ringebene liegen, zu spalten, erst jetzt gleichzeitig von BUCKNEY (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 177; C. **1907**. II. 820) und den Vff. gelöst worden. — Das Fehlschlagen zahlreicher älterer Verss. hängt damit zusammen, daß die *Tendenz zur Selbstracemisation* bei den cyclischen, asymm. Ammoniumsalzen besonders groß ist und auch in Medien wie Methylalkohol hervortritt, während bisher nur $CHCl_3$ u. $CHBr_3$ als racemisierende Mittel bekannt waren; dementsprechend hängt das Gelingen der Spaltung durch fraktionierte Krystallisation hier oft von ganz unberechenbaren Zufällen ab. — *Kairolin* (I.) und *Allyljodid* vereinigen sich unter so starker Wärmeentw., daß man das Gemisch mit dem gleichen Vol. Ä. + Aceton verdünnen muß; erwärmt man das erhaltene inaktive *Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid* in Essigester + Aceton 2 Stdn. mit *d*-bromcamphersulfosaurem Ag, so gewinnt man das *d-Bromcampher-sulfonat*, $C_{22}H_{32}O_4NBrS$, in prismatischen Kryställchen vom Zers.-Punkt 155°. — Für die Spaltung mußten in diesem Fall Gemische von Solvenzien (vgl. die Tabellen des Originals) angewendet werden, wobei Vff. schließlich zwei krystallin. Prodd. erzielten, von welchen das schwerer l. sich bei 160°, das leichter l. schon bei 141° zers. Die $[M]_D$ waren +194,7°, bezw. +380,7° woraus sich, nach Abzug von +275° als Molekulardrehung für das d-Bromcampher-

sulfosäureion, die $[M]_D$ von $-80{,}3°$, bezw. $+105{,}7°$ für das aktive Kation (II.) ergeben. Die Differenz in diesen Zahlen zeigt, daß das Sals der *l*-Base noch etwas *d*-Verb. enthielt. Aus der wss. Lsg. des schwerer l. *d*-Bromcamphersulfonats wurde mit KJ das zugehörige *Jodid* gefällt; dasselbe wies — unmittelbar vor der Messung im Polarisationsrohr unter Ausschluß von Licht gel. — in Methylalkohol ein $[M]_D$ von $-64{,}98°$ auf; spätestens nach 1—1½ Stunde waren die Lsgg. schon wieder völlig inaktiv.

Methylbenzyltetrahydrochinoliniumbromid bildet sich bei 2-tägiger Einwirkung

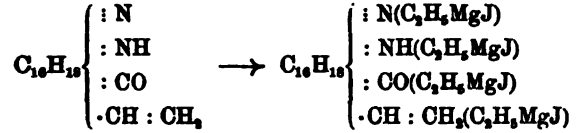
I. 

II.

III. 

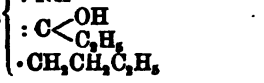
von Benzylbromid auf Kairolin; hellgraue Kryställchen aus A., die sich bereits beim Umlösen teilweise zers. — Das *d-Bromcamphersulfonat*, $C_{27}H_{34}O_4NBrS$, scheidet sich aus A. in dicken Prismen vom Zers.-Punkt 180° ab; sämtliche Verss., es zu spalten, mißlangen. — Ebenfalls negativ war das Ergebnis bei dem aus *N-Methyltetrahydrochinoliniumessigsäureäthylesterjodid* (III.) in Aceton + Essigester dargestellten *d-Camphersulfonat*, $C_{24}H_{35}O_6NS$; hygroskopische Nädelchen aus Essigester, die sich unscharf gegen 95° zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4450—56. 9/11. [Oktober.] 1907. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

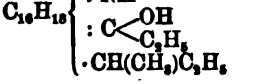
E. Comanducci, *Einwirkung des Grignardschen Reaktivs auf das Cinchotoxin.* Im Anschluß an die Unterss. von RABE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2013; C. **1907**. II. 74), sowie von W. KOENIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2873; C. **1907**. II. 470) hat Vf. auf *Cinchotoxin Äthylmagnesiumjodid* einwirken lassen. Dabei entsteht ein amorphes, hellgelbes *Prod.*, unl. in wasserfreiem Ä., langsam an der Luft zerfließend und mit verd. H_2SO_4 sich rasch zers. unter Abspaltung von Mg und J, wobei jedoch das Jod nicht vollständig entfernt werden kann. In dieser Additionsverb. ist nicht mehr eine Ketogruppe anzunehmen, da sie kein Hydrazon mehr liefert wie Chinotoxin, und auch keine Vinylgruppe mehr, da mit $KMnO_4$ in k., verd. H_2SO_4 weder Ameisensäure gebildet, noch auch mit HBr in konz., wss. Lsg. ein Additionsprod. erzielt wird. Das Äthylmagnesiumjodid reagiert wohl auf das Cinchotoxin in der folgenden Weise:



Cinchotoxin.

Bei Behandlung mit verd. H_2SO_4, w. W. und Fällen mit NH_3 entsteht wohl die Verb. der Formel I. oder II., doch bedarf die Konstitution des Additionsprod.

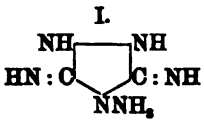
I. 

II. 

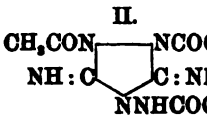
noch der Aufklärung. (Boll. Chim. Farm. **46**. 753—56. Oktober. [August.] 1907 Neapel. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Guido Pellizzari und **Angelo Repetto**, *Einwirkung von Bromcyan auf das Hydrazin. N-Aminoguanazol (Guanazin).* (Forts. von Gaz. chim. ital. **37**. I. 434. 611; C. **1907**. II. 585. 801.) *N-Aminoguanazol*, $C_2H_6N_6$ (Formel I.). B. 10 g des entsprechenden Bromhydrats, das als *Guanazinbromhydrat* bisher beschrieben worden ist, wurden, in wenig W. gel., mit aus 70 g Bleiacetat durch KOH bereitetem Bleihydrat mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Fast weiße Krystalle (aus A.), F. 257° unter Zers., ll. in w., sl. in k. W., wl. in A., fast unl. in A. u. Lg. Reagiert stark alkal. gegen Lackmus, reduziert in der Wärme ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. und FEHLINGsche Lsg. Gibt mit kleinen Mengen $CuSO_4$ einen amorphen grünen, im Überschuß l., aber auf Zusatz von KOH wieder ausfallenden Nd., mit $AgNO_3$ und $HgCl_2$ einen weißen, käsigen Nd. und mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung. Salze: Nitrat, $C_2H_6N_6,HNO_3$. B. Aus 5 g Bromhydrat, in wenig W. gel., durch eine Lsg. von 5 g $AgNO_3$. Weiße Krystalle (aus W.), F. 210°, beim Erhitzen auf dem Pt-Blech verbrennend. $(C_2H_6N_6)_2H_2SO_4,H_2O$. B. Aus dem Bromhydrat durch Ag_2SO_4 oder besser beim Eindampfen von 5 g Bromhydrat in wenig W. mit 52 ccm n. H_2SO_4. Weiße Krystalle (aus W.), F. 275°, ll. in W. *Acetat*, $C_2H_6N_6 \cdot C_2H_4O_2, 1^1/_2H_2O$. B. Beim Sättigen der Base mit S. oder beim Erhitzen von 10 g Bromhydrat in wss. Lsg. mit 10 g Bleiacetet, Erwärmen des Filtrats mit frisch gefälltem Bleihydrat, Fällen mit H_2S und Einengen. Farblose, nadelförmige Krystalle, F. 175°, bei 100 bis 110° neben Wasser bereits Essigsäure abspaltend. — *Triacetylaminoguanazol*, $C_8H_{12}O_3N_6$ (Formel II.). B. Bei etwa $^1/_2$-stünd. Kochen von 1 g Aminoguanazol mit 5 ccm Acetanhydrid am Rückflußkühler. Weiße Nädelchen (aus A.), F. 240°. Bei mehrstünd. Kochen ließ sich neben der Triacetylverb. noch ein *Körper*, F. 262°, unl. in A., isolieren. — *Dibenzalaminoguanazol*, $C_{16}H_{14}N_6$ (Formel III.). B. Beim

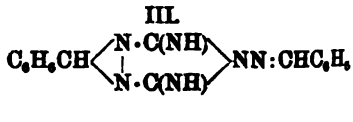
I.

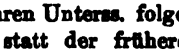


II.



III.



Kochen von 1 g Guanazol, 2 ccm Benzaldehyd, 20 ccm A. und 4 Tropfen Piperidin am Rückflußkühler. Gelbe Krystalle, F. 196°, unl. in W., swl. in Ä., wl. in Bzl., ll. in A. Chlorhydrat, $C_2H_6N_6(C_7H_6)_2,HCl$, hellgelbe Krystalle. — *Bromhydrat des Aminocarbaminoguanazols*,  . B. Aus 2 g Aminoguanazolbromhydrat in 10 ccm W. durch 1 g Kaliumcyanat auf allmählichen Zusatz von kons. HBr. Weißes Krystallpulver, F. 221°, ll. in w. W., in dieser Lsg. sich schon bei 100° zersetzend.

Aus ihren Unterss. folgern Vff., daß die angenommene Formel eines N-Aminoguanazols statt der früheren Guanazinformel (vgl. Gaz. chim. ital. **35**. I. 291; C. **1905**. II. 122) berechtigt ist. Dafür spricht auch ferner die stark alkal. Rk. der Verb. und ihre leichte Oxydierbarkeit, die B. einer Triacetylverb. statt einer nach der Guanazinformel zu erwartenden Tetraacetylverb. und auch die B. der Verb. selbst ist mit einer pentangonalen Formel zu mindestens ebenso gut zu erklären wie mit einer hexagonalen. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 317—26. 21/10. [25/7.] 1907. Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

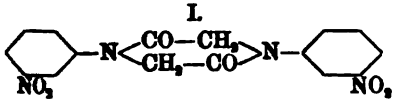
E. Deutsch, *Über Dinitro- und Diaminodiphenyl-α,γ-diacipiperazine.* In ähnlicher Weise wie aus o- und p-Nitroanilin läßt sich aus m-Nitroanilin mit Chloressigsäure das *m-Nitrophenylglycin* und seine Ester darstellen. Das m-Nitrophenylglycin gibt beim Erhitzen über den F. *Di-m-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin* (I.). Andere Methoden, das Piperazin darzustellen, versagten. Durch Reduktion des

Di-m-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazins wurde glatt das entsprechende Diamin erhalten, welches, diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, einen orangeroten Farbstoff liefert. Zu ähnlichen Resultaten kommt man vom p-Nitroanilin aus. Die Herst. des *Di-p-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazins* gelang zwar nicht durch Schmelzen des p-Nitrophenylglycins, wohl aber durch Schmelzen von Chloracet-p-nitranilid. Auch hier wurde in gleicher Weise das entsprechende Diamin und aus ihm ein Farbstoff dargestellt.

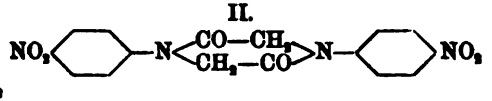
m-Nitrophenylglycin, $C_8H_8O_4N_2$ = $(NO_2)^3C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$. Zu einer sd. Lsg. von 50 g m-Nitroanilin mit 20 g kryst. Natriumacetat und etwas Soda werden allmählich 50 g Chloressigsäure in k., konz., wss. Lsg. zugesetzt. Gelbe, rhombische Prismen aus W. F. 156°. Hat nur saure Eigenschaften; ll. in A. u. Ä. — *m-Nitrophenylglycinäthylester*, $(NO_2)^3C_6H_4NHCH_2\cdot COOC_2H_5$. Aus 20 g Chloressigester u. 20 g m-Nitroanilin bei zweitägigem Kochen mit wenig A. Pleochroitische Krystalle aus A. F. 84°. — *Chloracet-m-nitranilid*, $(NO_2)^3C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Aus 30 g m-Nitroanilin in absol. Ä. oder Bzl. u. 5 g Chloracetylchlorid in Ä. unter Kühlung. Schwach gelbliche, prismatische Krystalle aus W. mit 5% A. F. 116°. — *Di-m-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin*, $C_{16}H_{12}O_6N_4$ (I.). 20 g m-Nitrophenylglycin werden ca. 5 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Gelbes Pulver aus 80%iger Essigsäure, F. 157°, sintert bei 143°; l. in Ä. und A., unl. in PAe. Liefert mit alkoh. KOH Nitrophenylglycin zurück. Entsteht auch aus Chloracet-m-nitranilid bei 170°, aber unter starker Verkohlung. — *Di-m-aminodiphenyl-$\alpha\,\gamma$-diacipiperazin* (Konst. analog I.). Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}O_2N_4Cl_2$, entsteht aus 10 g Di-m-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin mit 50 g konz. Salzsäure und 15 g Zinnspänen. Rhombische Kryställchen beim Eindampfen der entzinnten Lsg. Das freie Diamin ist zuerst farblos, färbt sich aber schnell dunkel.

Chloracet-p-nitranilid, $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $(NO_2)^4C_6H_4\cdot NHCO\cdot CH_2Cl$. Aus 30 g p-Nitroanilin in Bzl. oder Ä. mit 5 g Chloracetylchlorid in Bzl. unter Kühlung. Fast weiße, rechteckige Plättchen aus A. F. 152°. Sintert bei 124°. — *Di-p-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin*, $C_{16}H_{12}O_6N_4$ (II.). Aus 30 g Chloracet-p-nitranilid bei

I.



II.



3—4-stdg. Erhitzen auf 170°. Gelbes Pulver aus 80%iger Essigsäure. F. 147°; swl. in Ä., wl. in A., ll. in Eg. Gibt beim Kochen mit alkoh. KOH p-Nitrophenylglycin. — *Di-p-aminodiphenyl-α,γ-diacipiperazin* (Konst. analog II.). Aus 10 g Di-p-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin in 50 g konz. Salzsäure mit 15 g Zinnspänen entsteht das Chlorhydrat. Farblose, rundliche Krystalle. Mit Kalilauge entsteht daraus das freie Diamin, das sich schnell dunkel färbt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 350—63. 12/10. 1907. Wien. Lab. f. chem. Technologie. Techn. Hochschule.)

POSNER.

E. Grafe, *Die Wärmetönung bei der fermentativen Spaltung der Eiweißkörper und des Leims.* Nach den bisher in der Literatur vorliegenden Tatsachen würde man bei der Spaltung der Eiweißkörper eine ganz geringe Wärmetönung zu erwarten haben (VAN'T HOFF, Vorträge 1902. 58; E. FISCHER und F. WREDE, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1904. 687; C. 1904. I. 1548). Vf. hat diese Frage durch Verss. unter Benutzung des RUBNERschen Calorimeters aufgenommen. Nach denselben kann man die Wärmetönung bei der fermentativen Eiweiß- u. Leimspaltung als gleich 0 ansehen. Man kann wohl annehmen, daß auch beim Aufbau der Eiweißkörper im Organismus keine irgendwie nennenswerte Wärmetönung auftritt. Ferner geht hervor, daß der Organismus durch die Ver-

dauung der Eiweißkörper keinen Zuwachs der Energie gewinnt. (Arch. f. Hyg. 62. 216—28. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Thomas B. Osborne und **S. H. Clapp**, *Hydrolyse des Glycinins aus der Sojabohne.* Hydrolyse von *Glycinin* aus der Sojabohne mittels HCl (D. 1,19) ergab auf 100 g trockene, aschefreie Substanz: Glykokoll 0,97 g, Alanin nicht isoliert, Valin 0,68 g, Leucin 8,45 g, Prolin 3,78 g, Phenylalanin 3,86 g, Asparaginsäure 3,89 g, Glutaminsäure 19,46 g, Serin nicht isoliert, Tyrosin 1,86 g, Arginin 5,12 g, Histidin 1,39 g, Lysin 2,71 g, NH_3 2,56 g, Tryptophan vorhanden. (Amer. Journ. Physiol. 19. 468—74. 2/9. 1907. Lab. of the Connecticut Agric. Exper. Station.) RONA.

Thomas B. Osborne und **S. H. Clapp**, *Hydrolyse des krystallisierten Globulins aus Kürbissamen (Cucurbita maxima).* Hydrolyse des krystallisierten Globulins aus Kürbissamen mittels HCl (D. 1,19) ergab an Spaltprodd., auf 100 g trockene und aschefreie Substanz berechnet: Glykokoll 0,57 g, Alanin 1,92 g, Valin 0,26 g, Leucin 7,32 g, Prolin 2,82 g, Phenylalanin 3,32 g, Asparaginsäure 3,30 g, Glutaminsäure 12,35 g, Serin nicht isoliert, Tyrosin 3,07 g, Cystin 0,23 g, Histidin 2,63 g, Arginin 14,44 g, Lysin 1,99 g, NH_3 1,55 g, Tryptophan vorhanden. (Vgl. ABDERHALDEN und BERGHAUSEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 15; C. 1906. II. 1440.) (Amer. Journ. Physiol. 19. 475—81. 2/9. 1907. Lab. of the Connecticut Agric. Exper. Station.) RONA.

Physiologische Chemie.

A. Guilliermond, *Bemerkungen über die Struktur des Aleuronkornes der Gramineen.* Die Aleuronkörner der Gramineen gleichen in ihren charakteristischen Eigentümlichkeiten denen der Lupine und unterscheiden sich von letzteren nur durch ihren geringeren Reichtum an Protein, welches die Globoide nur in dünner Schicht überzieht, durch die geringere Anzahl und den größeren Umfang ihrer Globoide und durch die Unlöslichkeit des Proteins in Kalilauge nach der Fixierung an LADOWSKYs Reagens oder Alkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 768—70. [4/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

H. Guilleminot, *Vergleich der Wirkungen der X- und Radiumstrahlen auf die Pflanzenzelle. Wert der Einheit M in der Pflanzenphysiologie.* Der Einheitswert *M* ergibt sich aus dem Vergleich zwischen der durch die X-Strahlen auf Bariumplatincyanür erzeugten Fluorescenz und der durch ein geeichtes Radiumpräparat bei bestimmter Entfernung vom Schirm hervorgerufenen. Die Wrkg. auf Pflanzenzellen besteht bei genügend hoher Dosierung an Strahlen in einer Wachstumshemmung, die bei 3000 *M* für Radium, bei 15000 *M* für X-Strahlen deutlich ist. 10000 *M* für Radium und 20000 *M* für X-Strahlen wirken tödlich. Geringe Strahlenapplikation scheint beschleunigende Wrkg. zu besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 798—800. [11/11.* 1907].) LÖB.

Raymond H. Pond, *Lösungstension und Toxizität bei Lipolyse.* Vf. stellte ausgedehnte Verss. an, um nachzuweisen, ob die Lipolyse auch durch toxisch wirkende Körper beeinflußt wird im Sinne der MATHEWSschen Beobachtung. Danach ist die toxische Wrkg. von Kationen und Anionen eine umgekehrte Funktion, die durch die Lösungstension bestimmt werden kann. Die toxische Wrkg. irgend eines Salzes ist danach eine umgekehrte Funktion der Zersetzungsspannung dieses Salzes, die wiederum der Summe der Lösungstensionen der Kationen und Anionen entspricht.

Die Verss. wurden derartig gewählt, daß z. B. eine Lipase aus Ricinussamen hergestellt wurde. Dann wurde der *Einfluß verschiedener Salze auf die Verseifung von Ricinusöl durch die Lipase* bestimmt. Vf. folgert aus seinen Verss, daß die Toxizität unter den von ihm gewählten Bedingungen sich nicht umgekehrt ändert mit der Zersetzungstension dieser Salze. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 258—83. 1/7. 1907. New-York. Botan. Garten. Chem. Lab.) BRAHM.

Oscar Teague und **B. H. Buxton**, *Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. IV. Die Ausflockung von Anilinfarben.* Die früher (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 57. 47; C. **1906**. II. 1858) an unorganisierten und organisierten Suspensionen vorgenommenen Ausflockungsversuche werden mit *Farbstoffen* fortgesetzt, um die Erscheinung der „Vorzonen" (Zonen der Nichtausflockung) aufzuklären. Bei der **Ausflockung von Farbstoffen durch Elektrolyte** wird in keinem Falle eine wohldefinierte Vorzone beobachtet. Die negativen Farbstoffe werden durch Säuren, die positiven durch Alkalien ausgefällt, ohne daß die Konzentration von wesentlichem Einfluß ist.

Die **gegenseitige Ausflockung von Farbstoffen** entgegengesetzter Ladung hingegen zeigt fast immer für den im Überschuß vorhandenen Farbstoff eine Vorzone, innerhalb welcher keine Ausflockung stattfindet. Für die gegenseitige Ausflockung von *Azoblau* und *Neutralrot* z. B. besteht eine optimale Ausflockungszone, wenn die Farbstoffe im Verhältnis von 2 : 1 stehen. Es scheint, daß zwei Teile Azoblau einen Teil Neutralrot absorbieren müssen, um den Nd. zu bilden. Ähnlich verhalten sich *Nachtblau* und *Eosin* (Verhältnis 3 : 2) und *Eosin* und *Bismarckblau*. Zusatz von NaCl verursacht eine Erweiterung der Ausflockungszone; die Vorzone wird eingeengt.

Für die **kolloidalen Eigenschaften** der untersuchten Farbstoffe ergeben Dialysierverss. die folgende Reihenfolge: Wenig kolloidal sind: *Methylenblau, Chrysoidin, Safranin, Eosin, Bismarckbraun, Alizarinrot* und *Neutralrot*. Hochkolloidal sind *Nilblau* und *Anilinblau*. Völlig kolloidal: *Alkaliblau, Kongorot, Azoblau, Nachtblau*. Die von KRAFFT aufgestellte Regel, wonach die Farbstoffe um so stärker kolloidal sind, je höher ihr Mol.-Gew. ist, ist nicht streng gültig: offenbar kommt auch die *Konstitution des Farbstoffs* mit in Betracht.

Die Unters. der Diffusion durch Agar-Agar und durch Fließpapier gibt ähnliche Resultate. Es scheint, daß *Agar-Agar* eine negative Ladung trägt; es verhält sich den Farbstoffen gegenüber ähnlich wie die Baumwollfaser. Mit Hilfe des elektrischen Stromes können in einer eigens konstruierten Zelle die Farbstoffe durch Agar-Agar geführt werden, saure Farbstoffe zur Anode, basische zur Kathode zu. Sie wandern dabei langsamer oder schneller, je nachdem sie das *Agar-Agar* färben oder nicht. — Die Verss. mit Agar-Agar zeigen, daß die Farbstoffe auch in der Nichtausflockungszone mehr oder weniger (je nach dem Farbstoff) miteinander verbunden sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 469–88. 24/9. 1907. New-York. Cornell-Univ., Medical College, LOOMIS-Lab., Dep. of Experimental Pathology.) BRILL.

Oscar Teague und **B. H. Buxton**, *Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. V. Das Vorzonenphänomen.* I. **Die gegenseitige Ausfällung von Farbstoffen.** Die früheren Verss. (cf. vorstehendes Ref.) haben gezeigt, daß bei gegenseitiger Einw. von *Azoblau* und *Neutralrot* ein geringer Überschuß von Azoblau über die optimale Ausflockungskonzentration genügt, um den Nd. zu lösen, was andererseits nur durch einen sehr großen Überschuß von Neutralrot erreicht wird. Weitere Verss. zeigen, daß ganz allgemein folgende Regeln gelten: **Wird ein hochkolloidaler Farbstoff durch einen anderen hochkolloidalen Farbstoff ausgeflockt, so ist die Zone der optimalen Ausflockungskonzentration,**

(erkennbar dadurch, daß die Fl. nahezu farblos wird), sehr eng. Der geringste Überschuß eines der Farbstoffe löst den Nd. auf. (Beispiele: *Kongorot* + *Nachtblau*, *Anilinblau* + *Nilblau*). Wird ein hochkolloidaler Farbstoff durch einen wenig kolloidalen gefällt, so löst der geringste Überschuß des ersteren den Nd. auf, während eine sehr große Menge des wenig kolloidalen Farbstoffs zur Auflösung erforderlich ist (Beispiele: *Kongorot* + *Methylenblau* etc.). Bei der gegenseitigen Ausflockung zweier schwach kolloidaler Farbstoffe ist die Fällung unvollständig, und es bedarf eines großen Überschusses eines der Farbstoffe, um den Nd. völlig zu lösen (Beispiele: *Eosin* + *Methylenblau*, *Alizarin* + *Chrysoidin*). Dadurch ist bewiesen, daß das Auftreten und die Ausdehnung der Vorzone wesentlich durch den kolloidalen Charakter der zur gegenseitigen Fällung verwendeten Farbstoffe bestimmt ist und unabhängig ist von deren Konstitution. Auch scheint es, daß sich die kolloidaleren Farbstoffe vollständiger verbinden als die weniger kolloidalen.

II. Die Ausflockung von Bazillen durch Farbstoffe liefert ganz analoge Resultate. Das völlig kolloidale *Nachtblau* zeigt mit *Typhus-* und mit *Cholerabazillen* eine deutliche Vorzone und eine enge Agglutinationszone, die ebenso wie bei den Farbstoffen durch Zusatz von NaCl auf Kosten der Vorzone erweitert wird. Diese Beziehungen scheinen demnach allgemein für die gegenseitige Ausflockung von *Kolloiden* zu gelten. Was die Vorzone bei der *Agglutination von Bakterien durch Immunserum* betrifft, so sprechen diese Resultate für die Anschauung von PORGES (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. **40**. 133; C. **1905**. II. 972), der im Gegensatz zur EHRLICHschen Theorie der Proagglutinoide diese Agglutination als eine rein physikalische Erscheinung auffaßt. In der Tat wird diese Vorzone durch Erwärmen des Immunserums oder Zusatz von Säuren vergrößert, beides Maßregeln, welche die kolloidalen Eigenschaften des Ausflockungsmittels erhöhen.

III. Die Ausflockung von Kolloiden durch Elektrolyte ist schwieriger aufzuklären. Für die Ausflockung von Typhusbazillen durch $CuSO_4$ liegt die optimale Konzentrationszone ungefähr bei denselben Werten (50—100 mg $CuSO_4$ pro l), wie nach EVANS (Journ. of Physical Chem. **10**. 290; C. **1906**. II. 394) die optimale Konzentrationszone für die reine Absorption von $CuSO_4$ durch Filtrierpapier. Es scheint also, daß das Auftreten einer Vorzone bei der Ausflockung eines Kolloids durch einen Elektrolyten auf verminderter Absorption durch das Kolloid in konzentrierten Lagg. des Elektrolyten beruht. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 489—506. 24/9. 1907. New-York. Cornell-Univ., Medical College, LOOMIS-Lab., Dep. of Experimental Pathology.) BRILL.

Emil Bürgi, *Über Bakterienagglutination durch normale Sera*. Die Bakterien werden normalerweise durch die verschiedenen Tiersera in einer immer gleichbleibenden Stärkereihenfolge agglutiniert, u. diese Reihenfolge gilt im allgemeinen auch für die Ausflockung von Mastix durch die gleichen Sera. Vf. sucht diese Erscheinungen zu erklären. (Arch. f. Hyg. **62**. 239—76. Bern. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

L. v. Liebermann, *Über Hämagglutination und Hämatolyse*. Vf. hat eine Reihe von Unterss. angestellt, um einen Einblick in die chemisch-physikalischen Vorgänge der genannten Erscheinungen zu erhalten. Die Unterss. erstreckten sich 1. auf die *Hämagglutination durch Ricin* und die Umstände, welche sie befördern oder verzögern; 2. auf die Beziehungen zwischen Ricinagglutination u. Hämatolyse, nebst Bemerkungen über Hämatolyse durch destilliertes W.; 3. auf die Wrkg. der SiO_2 auf Blutkörperchen; 4. auf die hämatolytische Wrkg. des Guajacsaponins; 5. auf die Wrkg. von SS. und Alkalien; 6. auf die Änderung der HO-Ionenkonzen-

tration beim Inaktivieren der Sera und deren Einfluß auf die Hämatolyse; 7. auf den Nachweis und die Isolierung des hämatolytischen Immunkörpers und 8. die Natur der hämatolytischen Komplemente u. Immunkörper, sowie den Mechanismus der Hämatolyse durch hämatolytisches Serum. (Arch. f. Hyg. **62**. 277—342. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Lépine und Boulud, *Über den Zucker des Blutplasmas.* Nach den Verss. der Vff. weicht der Zuckergehalt des Serums nicht von dem des zirkulierenden Plasmas ab. Aus dem Gehalt an Blutzucker läßt sich kaum ein Schluß auf die den Geweben zugeführten Zuckermengen ziehen. Die Vff. bringen das Blut in einer $HgNO_3$-Lsg. sofort auf die Zentrifuge und nach 3 Minuten das klare Serum in eine gleiche Lsg. und bestimmen in dieser und in dem ursprünglichen Blut den Zucker, sowie durch besonderes Zentrifugieren das Volumen der Blutkörperchen und des Serums. Nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 175; C. **1905**. II. 689) entwickelten Formel $g = \frac{1000\,S - p\,V}{V'}$ (S = Zuckermenge in 1000 g Blut, p in 1000 g Plasma, V = Volumen des Plasmas, V' das der Blutkörperchen), werden die Resultate berechnet. Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1014; C. **1907**. II. 166. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 742—45. [4/11.* 1907].) LÖB.

Hugh Mc Guigan, *Die Oxydation verschiedener Zucker und die oxydierende Kraft einiger Gewebe.* Vf. stellte eingehende Verss. an über die Oxydationsmöglichkeit von Zuckern außerhalb des tierischen Organismus, über die oxydierende Kraft der einzelnen Organe und über Beziehungen, die zwischen der Fähigkeit des tierischen Organismus, die Zucker auszunützen, u. der Oxydationsfähigkeit des Zuckers außerhalb des Organismus bestehen. Die Oxydationsgeschwindigkeit wurde durch Kupferacetatlsgg. bestimmt. Durch Zusatz von Essigsäure zu Kupferacetatlsgg. wurde die Reaktionsgeschwindigkeit herabgemindert. Bei der Best. der Essigsäuremenge, die bei Kupferacetatlsgg. verschiedener Konzentration benötigt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen, konnte Vf. feststellen, daß dieselbe mit der Konzentration der Kupferacetatlsg. wächst. Diese Säuremengen wurden für verschiedene Konzentrationen genau bestimmt. Der Säurezusatz wechselt bei den verschiedenen Zuckern; Lävulose benötigt am meisten, es folgen Galaktose, Glucose, Maltose u. Lactose. Die Oxydation der Zucker erfolgte in vitro verschieden schnell, ziemlich analog der wechselnden Oxydationsfähigkeit im Organismus.

Vf. stellte dann eingehende Verss. an zur *Best. der verschiedenen Oxydationsmöglichkeit einzelner Organe.* Gleiche Mengen getrockneter, pulverförmiger verschiedenartiger tierischer Gewebe verbrauchten wechselnde Säuremengen, um eine Verzögerung der Zers. von H_2O_2-Lsg. herbeizuführen. Am meisten S. verbrauchten Niere, dann folgten Leber, Milz, Pankreas und Muskeln. Die wirksamen Kräfte bei dieser Katalyse sind oxydierend wirkende, +geladene Bestandteile der Gewebe von unbekannter Natur, fernerhin die Sauerstoffionen, das dissoziierte H_2O_2 u. auch die Katalase, die noch die Dissoziation des H_2O_2 vermehrt. Anscheinend enthalten daher Gewebe, die am meisten S. erfordern, Bestandteile, welche die Dissoziation vermehren, oder es erscheint darin die Anhäufung +geladener oxydierend wirkender Bestandteile vermehrt. Ein Organismus kann daher imstande sein, Lävulose oder Galaktose zu verwerten, während Glucose nicht verarbeitet werden kann. Diese Verschiedenheit wird entweder bedingt durch eine Abnahme der Oxydationsmöglichkeit oder durch eine verminderte Oxydationsgeschwindigkeit. Der Oxydationsvorgang in den tierischen Zellen ähnelt dem des Kupferacetats, nur ist an Stelle des Kupfers Protoplasmahydrat oder Oxyd getreten. Die Verss. zeigen, daß die Art u. Weise der Oxydation und die Möglichkeit derselben verschiedene Faktoren sind u.

nicht notwendig bei tierischen Oxydationen Parallelfaktoren zu sein brauchen. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 175—98. 1/7. 1907. Chicago. Univ. Lab. für Biochem. u. Pharmakol.) BRAHM.

A. P. Mathews und **Hugh Mc Guigan**, *Untersuchungen über die oxydierende Kraft von Kupferacetatlösungen.* Vff. versuchten, eine Erklärung der oxydierenden Kraft von *Cupriacetatlsgg.* zu finden, besonders die Eigenschaft, daß durch Zusatz von Essigsäure die oxydierende Kraft geschwächt wird (vergl. vorstehendes Referat). Vff. bestimmten die Konzentration der Cu-Ionen, die Konzentration der H-Ionen u. berechneten die Zersetzungstension von $\overset{+}{\text{Cu}}\overset{+}{\text{O}}\overset{-}{}$. Dabei zeigte sich bei einer großen Anzahl von Verss., daß bei Lagg. von Kupferacetat-Essigsäure von gleicher oxydierender Kraft die Zersetzungstension des dissoziierten Kupferoxyds in den Lagg. konstant ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Zucker durch Kupferacetatlsgg. ist proportional der Konzentration der O-Ionen, der Kupferionen und der Konzentration der dissoziierten Zuckerteilchen in der Lsg. — Wegen der vielen Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 199—222. 1/7. 1907. Chicago. Univ. Lab. für Biochem. u. Pharmakol.) BRAHM.

Egidio Pollacci, *Über die Natur der alkalisch reagierenden Stoffe des Darmsaftes.* Vf. beobachtete, daß die blaue Farbe eines durch Darmsaft gebläuten Lackmuspapiers allmählich an Intensität verliert. Er schloß daraus, daß der Darmsaft auch ein flüchtiges Alkali enthält. Durch Verss. wurde nun festgestellt, daß beim Erwärmen der zerkleinerten Schleimhäute frischer Schweinsdärme mit W. u. ebenso des Saftes des Dünn- und Dickdarms von Schweinen auf 50° sich Dämpfe entwickelten die mit HCl oder Essigsäure Nebel bildeten u. in NESSLERs Reagens einen schwachen, rötlichgelben Nd. erzeugten. Eine quantitative Best. des *NH_3-Gehalts* ergab in 1000 g *Darmsubstanz* (Dünn- und Dickdarm) 0,0268 g NH_3.

Zum Schluß spricht Vf. die Vermutung aus, daß der Darmsaft alkal. reagierende NH_4-Salze der Fettsäuren enthält, von denen wenigstens eins (vielleicht das Oleat) schon bei sehr gelindem Erwärmen dissoziiert. (Arch. d. Farmac. sperim. **6**. 548 bis 550. Okt. 1907; Boll. Chim. Farm. **46**. 789—91. Nov. 1907. Pavia. Pharm. u. toxikol.-chem. Inst. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Yves Delage u. **P. de Beauchamp**, *Vergleichendes Studium über die Phenole in ihrer Wirkung bei der Parthenogenese.* In Fortsetzung früherer Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 218. 448. 541; C. **1907**. II. 826. 1180. 1704) stellen Vff. den Einfluß verschiedener Phenole in äquivalenten Lagg. von natürlichem u. künstlichem Meerwasser mit u. ohne Zucker- u. Kochsalzzusatz fest. Resorcin u. Orcin sind ebenso wirksam wie Gallussäure, die hinter dem Tannin weit zurücksteht. Weder die Phenol-, noch die Säurenatur allein sind ausreichend; das Tannin des Handels enthält vielleicht wirksame, den Lösungszustand physikalisch beeinflussende Glucoside. Keinesfalls herrscht zwischen der Wrkg. der Penole u. ihrer Verwandtschaft zum O Proportionalität. Außer den genannten Stoffen wurden noch untersucht: Pikrinsäure, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon, Salicylsäure, Vanillinsäure, Brenzcatechinsäure. Die Ggw. zweier m-ständiger OH-Gruppen scheint für die Wrkg. von Bedeutung zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 735—38. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Torald Sollmann, *Perfusionsversuche an ausgeschnittenen Nieren. 7. Lösungen von Elektrolyten.* Vf. stellte im Anschluß an frühere Unterss. (Amer. Journ. Physiol. **13**. 192; C. **1905**. I. 1418) eingehende Unterss. an ausgeschnittenen Nieren an,

wobei äquiosmotische Lagg. von Elektrolyten zur Anwendung kamen. Vf. glaubt, aus denselben nur geringe Schlüsse über den diuretischen Effekt von Salzen im tierischen Körper ziehen zu dürfen. Erst wenn die Verss. am lebenden Tier ausgeführt werden, verspricht sich Vf. von seinen Verss. einen praktischen Wert. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 233—51. 1/7. 1907. Cleveland, Ohio. Western Reserve Univ. Pharmakol. Lab.) BRAHM.

G. Olivi, *Veränderungen der stickstoffhaltigen Bestandteile der Leber bei ausgeschalteter Nierenfunktion.* Vf. beschreibt eine Reihe von Verss. mit Kaninchen. Das Ergebnis derselben ist folgendes: Bei ausgeschalteter Nierenfunktion äußert sich eine Veränderung des Stoffwechsels darin, daß die durch Phosphorwolframsäure fällbaren N-haltigen (vergl. VON NOORDEN, Handb. d. Pathol. d. Stoffw., 2. Aufl. I. 143) Stoffe der Leber zunehmen, im Gegensatze zu den nicht fällbaren. (Arch. d. Farmac. sperim. **6**. 521—29. Oktober 1907. Siena. Lab. d. allg. Pathol. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

F. Maignon, *Über den allgemeinen Mechanismus der Umwandlung von Glykogen in Glucose durch die Muskeln und die tierischen Gewebe.* Aus seinen Verss. schließt Vf., daß in den Muskeln eine *Amylase* enthalten ist, welche die Verzuckerung des *Glykogens* bewirkt. Dieselbe verläuft im zerhackten Muskel schnell, noch schneller im zerriebenen Muskel:

		In 20 g Muskel:	
		Hund 1 Jahr	Hund 7 Jahre
Frischer Muskel	Glykogen	88 mg	212 mg
	Glucose	14 „	19 „
Zerhackter Muskel, 1½ Stunde im Brutschrank	Glykogen	66 „	96 „
	Glucose	39 „	37 „
Zerriebener Muskel, 1½ Stunde im Brutschrank	Glykogen	21 „	31 „
	Glucose	56 „	74 „

Die Muskelamylase läßt sich nach verschiedenen Methoden aus Muskeln und Organen extrahieren und ist nicht identisch mit der im Blut enthaltenen Amylase. Durch Kochen wird die Glykogenamylase inaktiv. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 730—32. [28/10.* 1907.].) LÖB.

A. J. Carlson, *Die Einwirkung von Cyaniden auf das Herz.* Die Verss. des Vfs. sollten den Nachweis erbringen, ob die Primärwrkg. von *Cyanwasserstoffsalzen auf Protoplasma* einer Hemmung der Respiration entspricht. Es zeigte sich, daß Cyanide eine anfängliche stimulierende Wrkg. auf den Herzmuskel von Limulus ausüben. Bei schwacher Konzentration vermehrten Cyanide die Intensität der Nervenentladungen des Herzganglions, stärkere Lagg. oder geschwächte Ganglien bedingen eine Schwächung der Intensität. Der Limusherzmuskel ist weniger empfindlich als das Herzganglion, immerhin zeigt letzteres eine größere Resistenz als beispielsweise das Zentralnervensystem der Säugetiere. Die Primärwrkg. der Cyanide auf das Limusherz läßt sich nicht auf die Theorie übertragen, daß die einzige und anfängliche Wrkg. dieser Chemikalien auf das Protoplasma eine Verhütung einer Gewebsaspiration oder Oxydation ist. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **17**. 177; C. **1907**. I. 491.) (Amer. Journ. Physiol. **19**. 223—32. 1/7. 1907. Chicago. Univ. Hull Physiol. Lab.) BRAHM.

Thomas M. Wilson, *Die Wirkung von Chininsulfat auf das menschliche Blut.*

Die Verss. haben unter anderem ergeben, daß *Chininsulfat* in vitro in höheren Konzentrationen einen hemmenden Einfluß auf die Phagocytose ausübt, in Verdünnungen von 1 : 15000 bis 1 : 1000000 hingegen anscheinend einen fördernden. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 445—60. 2/9. 1907. Chicago. Hull Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

L. Pigorini, *Über die Giftigkeit der Silbersalze bei Fischen.* Vf. läßt Lsgg. von kolloidalem Ag, Ag-Fluorid, -Nitrat, -Lactat auf Fische u. andere Wassertiere einwirken. Es ergibt sich, daß die Ag-Salze schon in großer Verdünnung giftig sind, und zwar ist das Fluorid am giftigsten, dann folgt das Nitrat und dann das Lactat. Die letalen Dosen dieser Salze verhalten sich in bezug auf das absol. Gewicht wie 1 : 2 : 5. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 530—47. Oktober 1907. Rom. Phys.-chem. Inst. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

H. Guillemard u. Aug. Moog, *Einfluß des Höhenklimas auf den Wasserverlust des Organismus.* Auf der Höhe des Mont Blanc ist die wirkliche Respiration herabgesetzt. Die Zahl der Einatmungen steigt, während das Volumen der Ausatmungen abnimmt. Die in der Zeiteinheit ausgeatmete Wassermenge ist von der Höhe unabhängig. Da die atmosphärische Feuchtigkeit stark abnimmt, ist im Höhenklima der Wasserverlust durch die Lungen sehr vermehrt, während der Verlust durch die Haut in Zus. mit der Temperaturerniedrigung geringer wird. Da gewöhnlich der letztere den durch die Lungen um das 3—4-fache übersteigt, so findet im Höhenklima eine Wasserretention statt, womit die beobachteten Gewichts- und Blutzunahmen im Einklang stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 823 bis 825. [11/11.* 1907.].) LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Schulz, *Ein Apparat zur graphischen Darstellung von Gärungsvorgängen.* Der App., dessen Einzelheiten sich der auszugsweisen Wiedergabe entziehen, beruht darauf, daß das Volumen der CO_2 immer nur ein ganz bestimmtes werden kann. Dann entweicht die CO_2 aus dem App. bis zu Atmosphärendruck. Der Zeitpunkt, wann die Kohlensäure jedesmal das bestimmte Volumen erreicht hat, wird durch eine Schreibvorrichtung selbsttätig markiert. Das Quecksilber des mit dem Gärkolben verbundenen Manometers schließt bei einem bestimmten Druck den Strom. Hierdurch wird ein Elektromagnet erregt, der die Lüftung des Gärkolbens besorgt. Gleichzeitig wird ein Ventil am Manometer geöffnet, ein Moment, der mittels einer am Schreiber befindlichen Stahlnadel auf sich abrollendem Millimeterpapier durch ein Loch bezeichnet wird. Vf. führt zur Demonstration der Leistungsfähigkeit seines App. zwei Verss. an, auf die er nach weiteren Unterss. zurückkommen will. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 51—65. 23/10. 1907. Greifswald. Pharmak. Inst. d. Univ.) LÖB.

W. Henneberg, *Zum Verhalten der Kulturheferassen in zusammengesetzten Nährlösungen.* Es werden 7 *Heferassen*, Brennerei- und Brauereihefen, ober- und untergärige, auf ihr Verhalten in künstlichen Nährlsgg., welche als Stickstoffquellen Ammoniumsalze, Asparagin oder Pepton u. außerdem noch die mannigfachsten Salzzusätze in wechselnden Mengen enthalten, untersucht. Die Resultate sind in umfangreichen Tabellen niedergelegt, aus welchen hier folgendes herausgegriffen sei: Bei saurer Rk. der Nährlösung sterben die Zellen schneller ab als bei neutraler oder schwach alkal. Die Flockenbildung ist bei unter- und obergärigen Hefen nur

dem Grade nach verschieden; letztere flocken niemals so stark wie erstere. Untergärige Hefen sind weniger widerstandsfähig als die meisten Oberhefen. Zusätze von Kreide, Gips, Soda und Kaliumphosphat erhöhen die Alkoholausbeute, solche von milchsaurem Kalk beschleunigen die Gärung. Die Säurezunahme wächst, wenn sämtlicher Zucker vergoren wird, mit steigender Zuckerkonzentration. Krystalle von oxalsaurem Kalk wurden nie beobachtet. Weitere Angaben beziehen sich auf Zellform, Schaumbildung, Hefemenge, Gelbfärbung u. Geruch der Nährlsg. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 542—46. 5/10. 575—79. 12/10. 581—86. 19/10. 596—601. 26/10. 609 bis 613. 2/11. 618—20. 9/11. 1907. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. d. Inst. für Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

R. Zettnow, *Über Froschlaichbildungen in Saccharose enthaltenden Flüssigkeiten.* Vf. schildert die morphologischen und besonders kulturellen Eigenschaften von Froschlaichmikroorganismen, Streptococcus Aller und Opalanitza. (Arch. f. Hyg. **57**. 154—70; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 971. Nov. 1907. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Triollet u. Bertaut, *Sterilisierung im Autoklaven von Flüssigkeiten, welche leichter als Wasser sind.* Um Verluste während der Sterilisierung derartiger Fll. zu vermeiden, benutzen Vff. einen doppelwandigen Autoklaven. Der große Autoklaven ist zu etwa $^1/_3$ mit W. gefüllt; der festgenietete Deckel trägt einen Hahntrichter zum Einfüllen des W., ein auf 2 Atm. eingestelltes Ventil und ein Thermometer. Der kleine Autoklaven wird durch einen mit einem Hahnrohr versehenen Bronzedeckel verschlossen. In diesen kleinen Autoklaven bringt man die mit der zu sterilisierenden Fl. gefüllten Flaschen (welche nicht besonders fest verschlossen zu sein brauchen) und außerdem noch so viel von der gleichen Fl., daß die entstehenden Dämpfe bei 120° stets gesättigt sind — etwa 100 g A. oder Aceton bei 10 l Rauminhalt —, verschließt den Autoklaven, evakuiert ihn und erhitzt das W. des großen Autoklaven 40 Min. lang auf 120°. Eine Fig. veranschaulicht die Konstruktion des App. (Bull. de Sciences Pharmacol. **14**. 606—8. Okt. 1907.) DÜSTERBEHN.

L. Lewin, *Über die gewerbliche Vergiftung mit Chromverbindungen.* Vf. hält den gesetzlichen Schutz der Chromarbeiter gegenüber den *Chromvergiftungen* für nicht genügend und sucht durch Aufklärung der Arbeiter diesen Zustand zu verbessern. Diesem Ziel dient ein Belehrungsblatt für Chromarbeiter, in dem Vf. folgende Fragen eingehend beantwortet: 1. Sind die Chromstoffe giftig? 2. Wie wird man bei der Arbeit mit Chromstoffen vergiftet? 3. Wie wirken die giftigen Chromstoffe an den Stellen, wo sie zuerst hinkommen? 4. Wie wirken die giftigen Chromstoffe, nachdem sie in das Blut gelangt sind? 5. Wie schützt sich der Chromarbeiter gegen giftige Chromstoffe? (Chem.-Ztg. **31**. 1076—77. 26/10. 1907. Berlin.) LÖB.

Graham Lusk, *Stoffwechsel bei Phosphorvergiftung.* Unterss. an Hunden sprechen nicht für die verminderte oxydative Tätigkeit des Organismus bei der Phosphorvergiftung. Vielmehr ist der Stoffumsatz gestiegen, teils infolge des Fiebers, teils infolge der spezifisch dynamischen Wrkg. des gesteigerten Eiweißstoffwechsels im Sinne von RUBNER. Die Kreatininausscheidung ist kaum beeinflußt bei mit Phosphor vergifteten hungernden Hunden. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 461—67. 2/9. 1907. Physiol. Lab. der Univ. u. Bellevue Hospital med. College.) RONA.

W. Kerp, *Über schweflige Säure in Nahrungsmitteln.* Vf. rekapituliert die in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern SCHMIDT, BAUR, ROST, FRANZ ausgeführten Unterss. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **21**. 121. 156. 180. 226. 372; **26**. 231. 269. 297; C. **1903**. I. 601; **1904**. II. 56. 59. 142; **1907**. II. 970. 971) über die Art der Bindung der SO_2 in Nahrungsmitteln u. die physiologischen Wrkgg. dieser S. (Chem.-Ztg. **31**. 1059—62. 23/10. [23/9.*] 1907. Berlin. Internat. Kongr. f. Hygiene u. Demographie.) PROSKAUER.

W. Hempel, *Die Behandlung der Milch.* Vf. bespricht (Vortrag, gehalten auf der Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte in Dresden in der allgemeinen Versammlung am 16/9. 1907) die auf den Gebieten der Gewinnung und des Transportes von Milch bestehenden Bestrebungen, reine und unverdorbene, gesunde Milch in die Hände des Konsumenten gelangen zu lassen. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1633—35. 20/9. [2/9.] 1907. Dresden.) RÜHLE.

F. Reiß, *Über eine Verunreinigung der Milch durch Holz- und Zinnteilchen.* Die in den Milchverkaufswagen enthaltenen Milchkannen bestehen aus verzinntem Eisenblech und sind mit gleichfalls verzinnten Trichtern aus Eisenblech, die das Entrahmen, und mit hölzernen Schwimmern, die das Überspritzen der Milch verhindern sollen, versehen. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daß die Schwimmer allmählich mürbe und splitterig werden, und daß sich die Trichter während der Fahrt fortwährend an den Innenwandungen der Kannen reiben. Hierdurch kommt es, daß Holz- und Zinnteilchen in sonst sorgfältig gereinigter Milch gefunden worden sind. Das Sn macht sich durch das Auftreten graublauer Stellen auf der Oberfläche der Milch kenntlich; zum Nachweise desselben werden diese anscheinend Sn-haltigen Substanzen abgeschöpft, auf einem kleinen Filter mit A. und Ä. entfettet und entwässert, mit dem Filter in ein Reagensglas gebracht, mit 25%ig. HCl h. gelöst und nun mit wenig $AuCl_3$ die Rk. auf CASSIUSschen Goldpurpur ausgeführt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 580—81. 1/11. 1907. Berlin.) RÜHLE.

C. Gerber, *Neue Methode zur Bestimmung der beschleunigenden Wirkung von Neutralsalzen des Kaliums und Natriums auf die Koagulation der Milch durch pflanzliche Labfermente* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 530; C. **1907**. II. 1429). Da die Milch Ca enthält, welches durch bestimmte Neutralsalze fällbar ist, Ca aber die Koagulation begünstigt, so sind die ohne Berücksichtigung dieser Tatsache mit vielen Neutralsalzen erhältlichen Werte falsch. Vf. verfährt deshalb so, daß er pflanzliches Labferment auf Milch wirken läßt, der äquivalente Mengen der verschiedenen zu untersuchenden Salze und gleichzeitig wachsende Mengen von oxalsaurem Na zugesetzt werden. Verss. mit $NaNO_3$ und NaF zeigen, daß die beschleunigende Wrkg. der beiden Salze auf rohe Milch viel stärker ist, als auf gekochte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 831—33. [11/11.* 1907.].) LÖB.

R. Lange, *Über das Eindringen von Bakterien in das Hühnerei durch die Eischale.* Die Verss. haben im Hinblick auf die Aufbewahrung u. Konservierung der Eier ein aktuelles Interesse. Sie ergaben, daß Coli-, Typhus-, Paratyphusbazillen, der Bac. enteritidis Gärtner, Botulinusbazillen die intakte Eiwand eines Hühnereies zu durchwandern u. bis in das Eigelb vorzudringen vermögen. Die Kochhitze von 100° tötet diese Bakterien im Eigelb, außer Bac. botulinus, erst nach 8 Minuten, während eine $^1/_2$stündige Erwärmung auf 80° oder eine 1stündige auf 70° die genannten Keime noch nicht vernichtet. Bei Eiern, die in mit Bac. enteritidis Gärtner und botulinus geimpfter Bouillon gelegen hatten, waren Gifte im Eigelb vorhanden, ohne daß der Nachweis der Bazillen gelang. Die Fähigkeit der Bazillen, die Ei-

wand zu durchwandern, scheint von der Intensität der Eigenbewegung abhängig zu sein. Wird das Hühnereiweiß 1 Stunde auf 60° erwärmt, so ist es flüssig wie rohes Eiweiß, nur milchig getrübt; das Eigelb ist auch noch fl. Bei 70° 1 Stunde erwärmt, gerinnt das Eiweiß leicht, ist aber noch zerfließlich; das Eigelb erstarrt dabei. (Arch. f. Hyg. 62. 201—14. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Sachs-Müke, *Können lebende Dysenteriebasillen die Eiwand des frischen Hühnereies durchwachsen.* In künstlich infizierten Eiern hielten sich die Ruhrbazillen bis zu mindestens 17 Tagen lebensfähig. Dagegen durchwandern lebende Ruhrbazillen die Wand des frischen unverletzten Hühnereies nicht. Bei ihrer geringen Lebensfähigkeit und dem langen Transport, sowie der Zeit, wo sich die Eier im Zwischenhandel befinden, werden diese Bazillen an der äußeren Eischale höchstwahrscheinlich absterben; in sog. Knickeiern werden sie durch Hartkochen vernichtet. Auch Schimmelpilze (Mucor corymbifer, Aspergillus niger u. glaucum, Penicillium brevicaule) vermochten die unverletzte Eiwand nicht zu durchdringen. Die Ergebnisse, namentlich diejenigen im vorstehenden Referat, haben eine Bedeutung für die Erklärung der sog. Vanillevergiftungen, die hiernach wahrscheinlich durch zersetztes Eiweiß hervorgerufen werden. (Arch. f. Hyg. 62. 229—38. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Reich, *Ingwer und extrahierter Ingwer.* In Deutschland werden Cochin-, Bengal-, Japan- und Afrikaingwer gehandelt, außerdem Ingwerpulver, zu dessen Fälschungsmitteln in erster Linie extrahierter Ingwer zu zählen ist. Vf. hat 50 im ganzen Zustande bezogene Proben der 4 verschiedenen Ingwersorten, sowie 31 Ingwerpulver untersucht. Hierbei wurden bestimmt: W., Gesamtmineralstoffe, sowie der in W. l. und unl. Anteil daran und der Sandgehalt, flüchtiger und nichtflüchtiger Ätherextrakt und Alkoholextrakt, und im wesentlichen nach den von WINTON, OGDEN und MITCHELL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 2. 939) gegebenen Vorschriften verfahren. Ferner wurden ermittelt: der Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion, der Petrolätherextrakt und der Methylalkoholextrakt. Ersterer wurde durch 18—20-stündiges Erschöpfen des Rückstandes der Ätherextraktion hergestellt, der Petrolätherextrakt entsprechend dem Ätherextrakt nach WINTON mit leicht sd. PAe. (Kp. 40—50°) und der letztere wie der WINTONsche Alkoholextrakt mit käuflichem 99%ig. Methylalkohol. Die Extrakte wurden nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 110° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die in W. unl. Mineralstoffe hat Vf. abweichend von WINTON als sandfreie angegeben.

Die Unters. zeigt, daß die einzelnen Ingwersorten im ganzen Zustande sehr verschiedene Zus. besitzen, und daß die Güte einer Sorte nicht nur von der Menge des äth. Öles und des Harzes, sondern auch der Art dieser Stoffe abhängt, z. B. besitzt der durch feinen Geruch und Geschmack ausgezeichnete teure Cochiningwer bedeutend weniger äth. Öl als der billige Afrikaingwer. Weiter hat sich ergeben, daß die Beurteilung von Ingwerpulver auf Reinheit und der Nachweis einer Verfälschung nur auf Grund der Gesamtanalyse möglich ist. Die Zus. der 4 untersuchten Sorten ganzen Ingwers schwankte unter Berücksichtigung der bei der Unters. der einzelnen Sorte gefundenen Mittelwerte zwischen folgenden Werten in Prozenten für: W. 11,64—12,74; Asche, wasserl. 1,97—3,45, wasserunl. 1,56—2,31; Sand 0,15—2,05; Ätherextrakt, flüchtig 1,38—2,54, nichtflüchtig 3,40 bis 6,50; Alkoholextrakt, nach der Ätherextraktion 1,70—3,45, nach WINTON 3,96 bis 6,64; Petrolätherextrakt 2,19—4,64; Methylalkoholextrakt 4,43—7,47. Von den geschälten Cochin- und Japaningwern waren die ersteren mit Gips, letztere mit $CaCO_3$ gekalkt. Von den bedeckten (ungeschälten) Bengal- und Afrikaingwern

waren erstere stark mit Sand und Schmutz verunreinigt, so daß die in den „Vereinbarungen“ für Gesamtasche und Sand aufgestellten Höchstwerte wiederholt überschritten wurden. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Unters. der Ingwerpulver hat gelehrt, daß im Kleinhandel geführtes Pulver bei sachgemäßer Aufbewahrung auch hinsichtlich der flüchtigen Bestandteile noch etwa dieselbe Zus. besitzt wie der entsprechende ganze Ingwer, daß dagegen bei unsachgemäßem Lagern Verluste an äth. Öle nach 3 Monaten von etwa 20—60% eintreten können. Als Mindestgehalt an flüchtigem Ätherextrakt ist 1% zu fordern. Für die Unters. von mit extrahiertem Ingwer verfälschtem Ingwerpulver kommt außer dem flüchtigen Ätherextrakt hauptsächlich der Petrolätherextrakt in Betracht. Zuweilen wird Ingwerpulver mit etwas fettem Öle, meist Mohnöl, versetzt, um dem Stäuben des Pulvers entgegenzuwirken; hierdurch werden sämtliche, die nichtflüchtigen Stoffe des Ingwers enthaltenden Extrakte, mit Ausnahme des Alkoholextrakts, nach der Ätherextraktion erhöht. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 549—67. 1/11. 1907. Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hyg. Inst.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

P. Ehrlich, *Chemotherapeutische Trypanosomenstudien.* Vf. erläutert die Gesichtspunkte, nach denen man heute therapeutisch die Infektionskrankheiten mit chemischen Mitteln anzufassen habe. Man muß solche Mittel suchen, die einerseits von bestimmten Parasiten aufgenommen werden und dieselben abzutöten im stande sind, die aber andererseits in den zur Abtötung nötigen Mengen von dem Organismus ohne zu großen Schaden ertragen werden. Stoffe, die von den Parasiten verankert wurden, nennt Vf. *bakteriotrope*, oder allgemeiner nach HANS MEYER *ätiotrope*, die Verankerung vom Organismus insgemein *organotrop*. Spezifische Arzneimittel werden nur dann ihren Zweck erfüllen können, wenn die Ätiotropie stärker ist als die Organotropie. Bei den Bakterien ist dies im allgemeinen nicht der Fall. Für die gewöhnlichen Arzneistoffe eine ins Kleinste gehende Vorstellung über die Verteilung im Organismus zu gewinnen, ist außerordentlich schwer; diese Aufgabe kann nur bei Substanzen gel. werden, die direkt sinnfällig sind, wie z. B. bei Farbstoffen (Methylenblau). Vf. geht auf seine Verss. über die Wirkung von *Methylenblau* auf Protozoen, insbesondere Trypanosomen, näher ein, speziell auf diejenige des *Trypanrots*, das er in Gemeinschaft mit WEINBERG durch die Verb. von 1 Mol. tetrazotierter Benzidinmonosulfosäure mit 2 Mol. naphthylaminbisulfosaurem Natrium hergestellt hat. Bei der Injektion von Tieren werden Färbungen von außerordentlicher Haltbarkeit erzielt. Es wurden 50 verschiedene Substitutionen des Trypanrots untersucht. Unter diesen befanden sich Verbb., wie das Oxytrypanrot, das Amino-, Aminooxy-, das Dioxy- und *Diaminotrypanrot*, welches gegenüber den Trypanosomen etwas kräftigere Wrkg. zeigte, als das Ausgangsmaterial. In allen den als wirkungsfähig gefundenen Substanzen nehmen die im Naphthalinkern sitzenden Schwefelsäurereste die Stellung 3,6 ein. NICOLLE und MESNIL haben auch blaue, resp. violette Farbstoffe, die sich von der 1,8-Aminonaphthol-3,6-sulfosäure ableiten, gegen gewisse Trypanosomenstämme wirksam gefunden.

Vf. schildert dann seine Verss. mit basischen *Triphenylmethanfarbstoffen*. Verss. — in Gemeinschaft mit **E. Franke** ausgeführt — mit Derivaten des Rosanilins, in denen die Aminogruppe durch Alkyle (Methyle, Äthyle, Benzyle) substituiert sind, zeigten, daß diese toxischer wirken, als das Fuchsin. Eine trypanocide Wrkg. besitzt die Mehrzahl dieser Stoffe (Hexamethyl-, Hexaäthylviolett, Tetramethyldiaminodibenzylrosanilin, auch noch niedriger alkylierte Prodd. bis hinab zum

Monoäthyl-p-rosanilin). Die Verwendung dieser Stoffe ist wegen der Schädigung der Versuchstiere durch relativ geringfügige Dosen fast ganz ausgeschlossen.

Bei einer Reihe chem. Verbb., Farbstoffen, Alkaloiden, Phenolen etc., wird durch Einführung des H_2SO_4-Restes eine Herabminderung der Toxizität bedingt. Durch diese Substitution werden Veränderungen in der Verteilung des Farbstoffes in den Organen und Geweben bedingt, welche die trypanfeindliche Wrkg. aufheben. So hat Vf. das Chromviolett, das neben 2 Dimethylanilinresten als dritte Komponente die Salicylsäure enthält, das Chromblau, das den Rest der Naphthocarbonsäure besitzt, sowie das Azogrün, in dem 1 Mol. Salicylsäure durch Vermittlung der Azogruppe an den Rest des Malachitgrüns gekuppelt ist, vollkommen wirkungslos gefunden. — Bei Einführung anderer Gruppen, insbesondere von HO in den Farbstoffkomplex sind weniger toxisch und indurativ wirkende Verbb. gewonnen worden; dies gilt vom *o-*, *m-*, *p-Malachitgrün*, das durch Kombination der entsprechenden Oxyaldehyde mit Dimethylanilin und nachträgliche Oxydation der entsprechenden Leukobase hergestellt wurde. Es sind weiterhin Dioxyderivate des Malachitgrüns untersucht worden, in denen die OH-Gruppen in dem nicht amidierten C_6H_5-Rest enthalten sind, so das vom Brenzcatechin sich ableitende Protoblau Liebermanns und das entsprechende Resorcinderivat, weiterhin das den Pyrogallolrest besitzende Trioxymalachitgrün u. das o-Oxyhexamethyl-p-rosanilin, ferner das Trimethoxy-p-rosanilin aus o-Anisidin, das Trichlor-p-rosanilin aus o-Chloranilin u. die entsprechende Trijodverb. Alle diese Verbb. zeigten gegenüber dem p-Rosanilin eine ganz erhebliche Abschwächung der trypaniciden Funktion.

Vf. bespricht schließlich die Einw. des *Atoxyls*, des Natriumsalzes der p-Aminophenylarsinsäure, auf die Trypanosomen. (Berl. klin. Wchschr. **44**. Nr. 9—12. [13/2.* 1907.] Frankfurt a/M. Inst f. experim. Therap. und Georg Speyer-Haus; Sep. v. Vf.) Proskauer.

A. Laveran und **A. Thiroux**, *Beitrag zur Therapie der Trypanosomiasen.* Bei der Wiederholung früherer Verss. anderer Forscher über die Wrkg. von As- und Hg-Präparaten erhalten Vff. die besten Resultate mit einer gemischten Therapie aus Atoxyl und Arsentrisulfid. Die Verss. sind an Tieren ausgeführt und bedürfen noch der Ergänzung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 739—42. [4/11.* 1907.].) Löb.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Bordas, *Beitrag zur Synthese von Edelsteinen aus der Familie der Tonerden.* Während man bisher die verschiedenen Färbungen von Korund, Saphir u. a. auf die Ggw. von Salzen des Fe, Mn, Cr, Ti etc. zurückführte, zeigt Vf., daß man durch Bestrahlung von Saphiren mit $RaBr_2$ dieselben rot, violett, blau, grün, gelb und braun färben kann. Vf. hält es daher für möglich, daß auch bei der natürlichen *B. der Edelsteine die Radioaktivität* eine Rolle spielte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 710—11. [28/10.* 1907.].) Löb.

L. L. Iwanow, *Ein wasserhaltiges Calciumcarbonat aus den Umgebungen von Nowo-Alexandria (Gouv. Lublin).* Das Mineral sitzt wie eine Schimmel- oder Watteschicht auf untereocänen Mergeln und sieht u. Mk. aus wie ein Flechtwerk dünner, farbloser Nadeln und Fasern. D^{22}. 2,63. Die Meigensche Rk. gibt keine Färbung. Über $CaCl_2$ geht schon alles W. weg, nämlich ca. 37,56%, was ungefähr der Formel $CaCO_3 \cdot 3H_2O$ entspricht. Eine Probe getrockneten Materials enthielt 56,00 CaO, 43,01 CO_2, 0,46 unl. Rückstand, so daß sehr reines $CaCO_3$ vorliegt. Wahrscheinlich ist das Mineral ein neues natürliches monoklines oder triklines Hydrat

von kohlensaurem Calcium, das mindestens 3 Moleküle W. enthält. (Annuaire géologique et minéralogique de la Russie 8. 23—25; Ztschr. f. Krystallogr. 44. 87—88. 12/11. 1907. Kiew. Ref. Ssuschtschinski.) Etzold.

W. T. Schaller, *Notiz über Powellit und Molybdit. Powellit* von Llano Co., Texas, bildet bröckelige, graue bis schmutzigweiße, feinschuppige Pseudomorphosen nach Molybdänit, D. 4,23. Zus. 1. — *Powellit* aus Nye Co., Nevada, bildet eine 1,5 cm dicke Spaltenausfüllung, ist aus Molybdänglanz entstanden u. enthält Scheelit in kleinen MM. u. Adern, D. 4,24. Zus. 2. Die Proben für die Dichtebest. waren in beiden Fällen nicht rein, als wahrscheinlich richtigster Wert wird 4,25 betrachtet. — *Molybdit* von Hortense, Colorado, stellt, begleitet von Molybdänglanz, Quarz und Glimmer, erdige Klumpen dar. Nach Abzug der unl. Bestandteile und Umrechnung auf 100 erhält man die Zahlen unter 3; welche gut mit der Amer. Journ. Science, Silliman [4] 23. 297; C. 1907. I. 1454 aufgestellten Formel übereinstimmen, doch scheint die Wasserabgabe nicht immer so zu erfolgen, wie dort angegeben ist. Für D. ergibt sich unter entsprechender Korrektur wie bei der Analyse 2,99. Löslichkeitsverss. ergaben für die Löslichkeit in W. annähernd 1:33000. Die Synthese ist nicht gelungen.

	CaO	MoO_3	Fe_2O_3	Glühverl.	MoS_2	SiO_2	WO_3	Summe
1.	27,46	67,90	—	2,33	1,50	0,88	—	100,07
2.	26,44	62,43	1,17	2,69	—	6,80	Sp.	99,53
3.	—	59,51	20,30	20,19	—	—	—	100,00

(Ztschr. f. Krystallogr. 44. 9—13. 12/11. 1907. Washington.) Etzold.

H. Böckh und **K. Emszt**, *Über ein neues, wasserhaltiges, normales Ferrisulfat, den Jánosit.* Unter den aus Graphitschiefer des Vashegy bei Szirk ausblühenden Sulfaten wird ein winzige, rhombische Täfelchen bildendes, grünlichgelbes Mineral mit Härte 2—2,5, D. 2,51—2,548, bestehend aus 20,653 Fe, 50,715 SO_4, 28,503 H_2O und Spuren von Al als neues Mineral beschrieben und mit dem Namen Janosit belegt. Den Einwendungen Weinschenks (siehe folgendes Referat), es liege Copiapit vor, suchen Vf. durch Aufzählung von Abweichungen in den Winkelwerten, der Spaltbarkeit, dem optischen Achsenwinkel, eine nochmalige Dichtebest. (2,548) zu begegnen. Sie geben zu, daß der Janosit in feuchter Luft bald in Copiapit übergeht u. weisen darauf hin, daß das Verwitterungsprod. des ersteren tatsächlich chemisch wie physikalisch die von Linck am Copiapit beschriebenen Eigenschaften aufweist. Auch in einer 3. Veröffentlichung wird die Selbständigkeit des Janosits aufrecht zu erhalten gesucht u. erneut darauf hingewiesen, daß nur dessen Verwitterungsprod. chemisch mit dem Copiapit übereinstimme und niedrigere D. aufweise als der echte Janosit. (Földtani Közlöny 35. 139—42; 36. 228—39. 455—63; Ztschr. f. Krystallogr. 44. 74—75. 76—77. 77—78. 12/11. 1907. Schemnitz-Budapest. Ref. Zimanyi.) Etzold.

E. Weinschenk, *Über den Jánosit und seine Identität mit Copiapit.* Vf. fand den im vorigen Referat beschriebenen Janosit krystallographisch u. optisch völlig mit Copiapit von Mina Lautara (Chile) übereinstimmend. Die scheinbare Abweichung in der D. und chemischen Zus. erkläre sich genügend aus der Unsicherheit jener Best. bei einem feinschuppigen Mineral u. der Schwierigkeit, dasselbe rein zu erhalten, zumal es auch noch leicht veränderlich ist. Eine zweite eingehende Unters. führt zu dem gleichen Resultat, hingewiesen wird da noch auf die Paragenese an den Stufen von Copiapo: Unterlage das neutrale Sulfat Coquimbit mit 9 H_2O, darüber Quenstedtit mit 10 H_2O, zuletzt Copiapit mit 18 H_2O. (Vergl. auch Toborffy, Ztschr. f. Kry-

stallogr. **43**. 369; C. **1907**. II. 730.) (Földtani Közlöny **36**. 224—28. 359—66; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 75. 77. 12/11. 1907. München. Ref. ZIMANYI.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über das Vorkommen von gediegenem Kupfer in den Trappbasalten der Farörinseln.* Das seit langem bekannte Kupfer sitzt als älteste B. stets in Zeolithmandeln (Heulandit, Desmin, Mesolith). Mit Sicherheit kann angenommen werden, daß es ein Prod. einer postvulkanischen Phase (der pneumatolytischen oder der thermalen) darstellt. Bemerkenswert ist, daß Sulfide von Kupfer überall fehlen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **15**. 321—23. 29/10. 1907. Leoben.) ETZOLD.

J. J. Tanatar, *Beitrag zur Kenntnis der Rubinlagerstätte von Nanya-seik.* Die Rubine treten wie in Birma allgemein in Marmor auf, der kleine Stöcke in stark von Aplit u. Pegmatit durchschwärmtem Granit bildet und als kontaktmetamorpher Kalkstein aufzufassen ist. Bei dieser durch den Granit hervorgerufenen Metamorphose sind gleichzeitig die Rubine aus tonigen Verunreinigungen des ursprünglichen Kalksteins entstanden. In den mikroskopisch untersuchten Handstücken war übrigens kein Rubin enthalten. (Ztschr. f. prakt. Geologie **15**. 316—20. 29/10. 1907.) ETZOLD.

R. Zaloziecki und **H. Klarfeld**, *Über die optische Aktivität der Erdöle im Zusammenhange mit der Frage nach ihrem Ursprunge.* (Vgl. WALDEN, ENGLER, KRÄMER.) Die Feststellung der *optischen Aktivität von Petroleum* ist, neben der Entdeckung der N-Verbb. (Pyridinbasen), der bedeutendste direkte Beweis der organischen Herkunft dieser Naturprodd. Vff. haben an den, von PAWLEWSKI mit durchaus negativem Resultate untersuchten, galizischen Rohölen neuerdings Verss. angestellt. Die Best. des optischen Verhaltens im WILDschen Polaristrobometer wurde an einigen lichten Rohölsorten entweder in ursprünglicher Form ausgeführt, oder nach ihrer Entfärbung mittels Ostrejkos Holzkohle. Hierauf destillierte man die Rohöle im Vakuum und untersuchte Destillate wie Rückstand — letzteren eventuell nach Entfärbung mit Kohle — von neuem. Nur eine Sorte, das Rohöl aus Ungarisch-Brod in Mähren, erwies sich als drehend; $[\alpha]_D^{18} = +0{,}55°$. Die optische Aktivität verliert sich bei der Vakuumdest. nicht, vielmehr ergeben die optischen Drehungsvermögen der Teilbestandteile zusammen das Drehungsvermögen des betreffenden Rohöles. Danach ist zu schließen, daß beim Destillationsvorgange sich optisch-aktive Substanzen weder racemisieren, noch daß racemische gespalten werden.

Als Vertreter der gewöhnlichen, dunkelgefärbten Rohöle wurden fast alle wichtigeren galizischen Rohölsorten, sowie ein rumänisches, ein pennsylvanisches u. ein deutsches der Unters. unterworfen. Die Vakuumdestillate der galizischen Öle waren bei einigen Sorten aktiv, bei anderen inaktiv (wie auch die pennsylvanische und rumänische Probe). Das deutsche Muster (Celle-Wietze) war aktiv. Als größtes $[\alpha]_D$ wurde $+2{,}7°$ beobachtet. — Die von RAKUSIN untersuchten russischen Rohöle erwiesen sich in stark verd. Lagg. teilweise aktiv. (Chem.-Ztg. **31**. 1155—56. 20/11. 1907. Lemberg. Landesversuchsanst. f. d. Petroleumind.) JOST.

Letalle, *Durchsichtigkeit und Farbe des Meerwassers im Ärmelkanal.* Die Beobachtungen wurden vom Dezember 1906 bis zum September 1907 auf der Überfahrt zwischen Dieppe und Newhaven angestellt. Die Durchsichtigkeit schwankte von einem Minimum von 1 m bis zu einem Maximum von 21 m, die Farbe zwischen den Nummern II und VII der FOREL-schen Skala. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 732—33. [28/10.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

R. Legendre, *Änderungen der Dichte und des Gehaltes an Sauerstoff im Wasser*

von supralittoralen Sümpfen. Vergrößerung der Dichte und Verarmung an Sauerstoff werden für die Perioden, in denen die Sümpfe stehende Wässer bilden, nachgewiesen. Wenn die Dichteänderungen durch den atmosphärischen Zustand, wie starke Sonnenstrahlung oder Regengüsse, beeinflußt sind, werden die Schwankungen im Gehalt an gel. Sauerstoff besonders deutlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 777—79. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Th. Wegner, *Über das Vorkommen des Salmiaks bei vulkanischen Eruptionen.* STOKLASA hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3530; C. 1907. I. 1659) in Abrede gestellt, daß der meiste auf Lavaströmen zu beobachtende Salmiak (*Ammoniumchlorid*) von verbrannter organischer Substanz herrühre. Vf. weist dem gegenüber auf die zahlreichen sicheren Belege für diese Ansicht und auf die Bestätigung derselben auch bei der letzten Vesuveruption, zu der STOKLASA viel zu spät kam, hin. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 662—66. 1/11. 1907. Münster.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Hugo Krüß u. Paul Krüß, *Photometrierstative für hängendes Gasglühlicht.* Beschreibung der Konstruktion zweier Stative, mittels deren es gelingt, die Lichtstärke hängenden Gasglühlichtes in den verschiedenen Richtungen einer durch die Mitte der Lichtquelle gelegt gedachten Vertikalebene zu bestimmen, und Erläuterung der Berechnungsweise mit Hilfe der durch den Vers. gewonnenen Zahlenwerte. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 1017—19. 9/11. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

G. Berg, *Schneller Nachweis eines Anhydritgehaltes in Gesteinen und künstliche Bildung mikroskopischer Anhydritkryställchen.* Behandelt man anhydrit- oder gipshaltige Gesteine mit durch Salzsäure angesäuertem W. und trocknet den Tropfen rasch ein, so sieht man u. Mk. sofort kleine Nadeln zu Strahlenbüscheln oder Strahlenkugeln zusammenschießen. Etwa störendes Carbonat kann man erst mit S. entfernen und im Rückstand dann die Entstehung der Nadeln beobachten. Letztere bestehen nicht, wie man glauben sollte, aus Gips, sondern aus Anhydrit, was die optische Unters. beweist. Durch Behandlung mit reinem W. geht der Anhydrit in zarte Gipsprismen über. Zu konz. HCl oder H_2SO_4 bewirken die Rk. nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 688—90. 15/11. 1907. Berlin.) HAZARD.

Carlo Mensio, *Über die Bestimmung von Schwefligsäureanhydrid im Wein.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1081. 1089. 1093; C. 1907. II. 262. 263.) Vf. weist zunächst nach, daß die offizielle italienische Methode auf falschen Voraussetzungen beruht und hinsichtlich der Best. des freien Schwefligsäureanhydrids zu hohe Resultate liefert. [Zu dem gleichen Resultat ist auch VETERE (Giorn. Farm. Chim. 56. 145; C. 1907. I. 1640) gelangt. Der Ref.] Vf. hat daher die Methoden von WARTHA (Ztschr. f. anal. Ch. 20. 429), HAAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 164), RIPPER (Ztschr. f. anal. Ch. 35. 232), MATHIEU u BILLON (V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1903. 4. 192), sowie von PATUREL (Annales Agronomiques 1901. 305) einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Zur Best. des gesamten SO_2 ist es am genauesten, nach vorherigem Ansäuern mit H_3PO_4 im CO_2-Strom zu destillieren, das Destillat in einer Jodlsg. aufzufangen und dann entweder volumetrisch nach der offiziellen italienischen Methode oder gewichtsanalytisch nach HAAS die Menge zu ermitteln. Die Menge des freien SO_2 läßt sich nach keiner der geprüften Methoden im Wein genau genug bestimmen. Man sollte daher auch bei der Unmöglichkeit, das freie SO_2 ermitteln zu können, die

in den italienischen Normen als höchste zulässige Grenze angenommene Menge von 20 mg freies SO_2 pro l Wein fallen lassen und sich mit der aufgestellten Grenzzahl 200 mg Gesamt-SO_2 pro l begnügen, zumal sich freies SO_2 im Wein durch den Geschmack verrät und hinsichtlich der toxischen Eigenschaften kaum von dem gebundenen SO_2 unterscheidet. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 344—55. 21/10. [5/8.] 1907. Asti. Önolog. Station.) ROTH-Cöthen.

Erwin W. Mayer, *Über die Volhardsche Manganbestimmungsmethode in abgekürzter Form.* Das ursprüngliche VOLHARDsche Verf. (LIEBIGs Ann. **198**. 318 u. Ztschr. f. anal. Ch. **1881**. 271) ist für die Überwachung des Betriebes zu umständlich. Vf. hat deshalb folgende Abkürzungen vorgenommen: 1. 1 g Eisenmangan, 4 g Roheisen oder 8 g Stahl werden in kons. HCl gel. und mit $KClO_3$ oxydiert; nach dem Vertreiben des Cl durch Kochen wird mit W. verd., in einem Literkolben mit ZnO das Fe ausgefällt, zur Marke aufgefüllt und nach dem Filtrieren in je 250 oder 100 ccm der klaren, eisenfreien Lsg. mit etwa $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. titriert. 2. Die Oxydation wird mit kons. HNO_3 vorgenommen. 3. Die Lsg. wird durch HNO_3 der D. 1,2 bewirkt, stark eingeengt u. wieder mit W. verd. 4. Lsg. durch HNO_3, D. 1,2, unter Zusatz einiger Tropfen kons. HCl. Im übrigen wird bei 2.—4., wie bei 1. angegeben, verfahren. Vergleichende Verss. zeigen, daß sämtliche 4 Abänderungen technisch brauchbare Werte liefern. Nennenswerte Abweichungen vom ursprünglichen Verf. (bis etwa 0,5%) ergeben sich erst bei den hochprozentigen Fe-Mn-Legierungen. Am schnellsten geht die Lsg. in HNO_3 vor sich. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1980—81. 15/11. [2/9.] 1907. Witkowitz. Eisenwerk.) RÜHLE.

A. Kolb und **A. Feldhofen**, *Bestimmung des Quecksilbers durch Reduktion des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit Wasserstoffsuperoxyd.* Nach mannigfachen Verss. gelangten Vff. zu folgender Versuchsanordnung, die eine *quantitative Best. des Hg als Chlorür* und dessen *Trennung von As, Sb, Sn, Cd und Bi* gestattet. Hiernach werden 25 ccm $HgCl_2$-Lsg. (5 g $HgCl_2$ in 1 l), 10 ccm 2-n. HCl und 25 ccm 10%ig. Weinsäurelsg. gemischt, mit etwa 3,8 ccm kons. NH_3 neutralisiert und mit Weinsäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Anwärmen der Fl. werden 10 ccm 3%ig. H_2O_2 und dann wiederholt je 5 ccm zugesetzt, bis im ganzen 25—30 ccm davon innerhalb $^3/_4$ Stdn. verbraucht sind. Hiernach bleibt die Mischung noch $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade stehen und wird dann mit dem gleichen Volumen W. verd. Das gefällte Hg_2Cl_2 kann nach dem Absetzen auf gewogenem Filter gesammelt werden; besser ist es aber, jodometrisch wie folgt zu bestimmen: Der Nd. wird nach dem Auswaschen samt dem Filter in einem Stöpselglase mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-n. Jodlsg., sowie mit 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. gemischt, kräftig geschüttelt und kurze Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wird die überschüssige Jodlsg. mit Thiosulfat zurücktitriert; 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,027 12 g $HgCl_2$. Da ein Unterschied von 0,05 ccm Jodlsg. bereits eine Abweichung von $\pm 1\%$ $HgCl_2$ bedingt, empfiehlt es sich, den letzten Rest des J mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfat zu titrieren. Von 6 Verss. wurden 4 Mal 99,99% und je 1 Mal 100,38 und 98,91% der angewandten Menge $HgCl_2$ wiedergefunden. Zur *Trennung des Hg* von den genannten Metallen verwendeten die Vff. auch 25 ccm der $HgCl_2$-Lsg., 10 oder 20 ccm 2%ig. Lsgg. von Kaliumarseniat, K-Pyroantimoniat, $SnCl_4$, $CdCl_2$ und basischem Bi-Nitrat in salpetersaurer Lsg.; im übrigen wurde, wie oben angegeben, verfahren mit der Ausnahme, daß nach Beendigung der Rk. mit 150 ccm W. verd. wurde. Nur bei Ggw. von Bi war es nötig, 50 ccm H_2O_2 zu verwenden und die Reaktionsdauer auf 3 Stdn. auszudehnen. Die bei diesen Verss. wiedergefundenen Mengen $HgCl_2$ entsprechen den oben angegebenen. Für die Trennung des Hg von Cu und Pb ist

die beschriebene Rk. nicht brauchbar. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1977—80. 15/11. [25/9.] 1907. Darmstadt. Chem. Inst. von W. STAEDEL, Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Johannes Paessler, *Zur Bestimmung der Milchsäure in milchsauren Salzen.* Das Verf. beruht auf der Oxydation der Milchsäure in saurer Lsg. durch K-Dichromat u. ist in allen den Fällen anwendbar, in denen andere reduzierende Substanzen, die sich, wie Dextrin, Zucker u. a., nicht durch wiederholtes Eindampfen der Lsg. entfernen lassen, nicht vorhanden sind. Es werden etwa 0,4 g der Substanz, bezw. ein dementsprechender Teil einer Lsg. derselben, wenn nötig, nach Zusatz von W. in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm verd. H_2SO_4 u. 25 ccm $^1/_2$-n. K-Dichromatlsg. versetzt und unter Benutzung eines Steigrohres 1 Stde. lang in schwachem Sieden erhalten. Hierauf wird das überschüssige K-Dichromat, wie üblich, mit Thiosulfat zurücktitriert. 1 ccm $^1/_2$-n. K-Dichromat entspricht 0,01127 g reiner Milchsäure nach der Gleichung:

$$3C_3H_6O_3 + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O + 3C_2H_4O_2 + 3CO_2.$$

Milchsäureanhydrid wird von K-Dichromat in saurer Lsg. nicht oder nicht vollständig oxydiert; anhydridhaltige Substanzen müssen demnach vor der Oxydation mit einem geringen Überschusse von Alkali erwärmt werden. Vf. hat vorstehendes Verf. zur Unters. eines Gemisches von Sb-Ca-Lactat und Sb-Na-Lactat mit einem Überschusse an freier Milchsäure ausgearbeitet. Nach Ausfällung des Sb mittels H_2S u. Vertreiben des überschüssigen H_2S ließ sich die Milchsäure leicht, wie angegeben, bestimmen. (Deutsche Gerberzeitung **1907**. Nr. 232 und 234; Collegium **1907**. 388—92. 2/11. 396. 9/11. 1907. Freiberg (Sachsen). Lab. d. Deutschen Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

H. Becker, *Die Kältebeständigkeit des Klauenöls.* Vf. schlägt nach Besprechung verschiedener, zur Best. der Kältebeständigkeit des Klauenöls benutzter Verff. das folgende als Verbandsverfahren vor: Eine Probe des zu untersuchenden Öls wird mit $CaCl_2$ geschüttelt, durch ein trockenes Filter filtriert u. hierauf in ein Reagierglas von 18 mm Weite gefüllt. In dieses wird ein geeichtes Thermometer mittels durchbohrten Stopfens so weit eingeführt, daß sich die Thermometerkugel in der Mitte der Ölschicht befindet. Dann wird dieses Reagierglas zugleich mit einem anderen, das in gleicher Weise mit nicht entwässertem Öl beschickt wurde, in eine Kältemischung eingesetzt, welche die garantierte Minimaltemperatur besitzt. Das Öl entspricht dann der ausbedungenen Kältebeständigkeit, wenn es innerhalb einer Stunde vollständig fl. und klar bleibt. Durch Vergleich des Verhaltens der entwässerten Probe mit dem der nicht entwässerten hierbei ist ein Urteil über einen etwaigen Wassergehalt der Probe zu gewinnen. (Collegium **1907**. 393—95. 9/11. 1907. Frankfurt a. M. Bericht vor d. Vers. d. deutschen Sekt. d. Internat. Vereins d. Leder-Ind.-Chemiker am 22/9. 1907.) RÜHLE.

F. Härtel und **R. Will**, *Untersuchung und Beurteilung von Pfeffer.* Infolge der Forderung HEBEBRANDs (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **6**. 345; C. **1903**. I. 1194), Pfeffer nicht auf Grund des Gehaltes an Rohfaser und Stärke, sondern an äth. Öl und Piperin zu beurteilen, haben Vff. des ersteren Unterss. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 342; C. **1907**. II. 1456) wieder aufgenommen und an verschiedenen echten Pfeffersorten, neben guten und mittleren Sorten auch schlechteste, außer den bisher ausgeführten Bestst. auch den Gehalt an Harz, äth. Öl u. Piperin festgestellt. Zur Best. des Harzes wurden 10 g Pfefferpulver 3 Stdn. mit A. ausgezogen; der Rückstand des Alkoholextraktes wurde

mit 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. 24 Stdn. lang digeriert, dann vom Unl. abfiltriert u. nach sorgfältigem Auswaschen desselben im Filtrate durch HCl das Harz wieder ausgefällt. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, damit bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen, durch h. A. wieder vom Filter quantitativ gel. und dann das Filter für sich wieder getrocknet und gewogen. — Zur Best. des äth. Öles benutzten Vff. das Verf. von MANN (Arch. der Pharm. **240**. 149; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5**. 1157; C. **1902**. I. 833 und 1255) mit der Abänderung, daß sie für das schwer erhältliche Rhigolen Pentan verwandten. Es wurden 15 g Pfefferpulver in einem Literkolben mit wenig W. gemischt und das äth. Öl durch Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde dann mit NaCl gesättigt und mit 50 ccm Pentan ausgeschüttelt und in 25 ccm davon durch Verdunsten des Pentans in einem Kölbchen, dessen Zu- und Ableitungsrohr durch Glashähne abschließbar war, das äth. Öl durch direkte Wägung bestimmt. — Die Best. des Piperins geschah durch Extraktion von 10 g Pfeffer mit Ä. und der Best. des N-Gehaltes des gewonnenen Extraktes nach ARNOLD u. WEDEMEYER (Ztschr. f. anal. Ch. **31**. 526). Danach wird die Substanz im KJELDAHLschen Kolben mit 1 g gelbem HgO, 1 g $CuSO_4$, 20 g K_2SO_4 und 25 ccm konz. H_2SO_4 so lange erhitzt, bis die Fl. klar und ihre Farbe smaragdgrün geworden ist. Das NH_3 wird wie üblich abdestilliert und titriert; die verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 × 0,0285 ergeben die Menge des Piperins.

Die Verss. der Vff. zeigen nun, daß Piperin u. äth. Öl nicht allein den Würzwert, bezw. die Güte eines Pfeffers bedingen, u. daß dieser nicht von der Menge, sondern von der Art der Würzstoffe abhängt. Somit muß dem Vorschlage HEBEBRANDs widersprochen werden. Ein schwarzer Tellicherypfeffer z. B. enthielt Piperin 6,62% u. äth. Öl 2,00%, während eine andere sehr minderwertige Pfeffersorte davon entsprechend 9,78% u. 3,18% enthielt. Zum Nachweise von Pfefferschalen geben sichere Anhaltspunkte vielmehr nur die Best. der Rohfaser und des Glykosewertes; bei einem Gehalt von über 17% an ersterer und einem Glykosewert unter 30% ist ein schwarzer Pfeffer als mit Schalen verfälscht zu beanstanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 567—79. 1/11. 1907. Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hyg. Inst.) RÜHLE.

G. **Welborn**, *Gewinnung und Nachweis von Strychnin bei Vergiftungen.* Der Mageninhalt wird in einem weithalsigen, verschließbaren Gefäße mit einer Mischung von 3 Raumteilen mit Essigsäure angesäuerten destillierten W. und 1 Raumteil A. (D. 0,834) überschichtet und damit 3 Stdn. bei 60° digeriert. Der größere Teil der festen Bestandteile wird dann durch Filtration durch Musselin von der Fl. getrennt u. diese noch durch ein angefeuchtetes Papierfilter filtriert. Das Filtrat wird dann auf dem Wasserbade eingedampft, bis ein dünner Sirup verbleibt, der, wenn er noch Öl oder Fett enthält, davon durch Ausschütteln mit PAe. oder Bzl. zu befreien ist. Der Rückstand wird hiernach mit Chlf. und mit einem Überschuß an ausgeglühter, gepulverter Soda behandelt, bis die unl. Bestandteile eine pastenähnliche oder körnige Beschaffenheit angenommen haben. Die klare Lsg. des Alkaloids in Chlf. wird dann abgegossen und verdunstet. Etwa vorhandenes Strychnin kann durch die üblichen Rkk. nachgewiesen werden; sollte es noch durch färbende Stoffe verunreinigt sein, so kann man es in sehr verd. Essigsäure lösen und diese Lsg. mit PAe. oder Bzl. ausschütteln; man kann es aber auch durch Umkrystallisieren aus A. reinigen. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 639. 16/9. 1907.) RÜHLE.

von supralittoralen Sümpfen. Vergrößerung der Dichte und Verarmung an Sauerstoff werden für die Perioden, in denen die Sümpfe stehende Wässer bilden, nachgewiesen. Wenn die Dichteänderungen durch den atmosphärischen Zustand, wie starke Sonnenstrahlung oder Regengüsse, beeinflußt sind, werden die Schwankungen im Gehalt an gel. Sauerstoff besonders deutlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 777—79. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Th. Wegner, *Über das Vorkommen des Salmiaks bei vulkanischen Eruptionen.* STOKLASA hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3530; C. **1907**. I. 1659) in Abrede gestellt, daß der meiste auf Lavaströmen zu beobachtende Salmiak (*Ammoniumchlorid*) von verbrannter organischer Substanz herrühre. Vf. weist dem gegenüber auf die zahlreichen sicheren Belege für diese Ansicht und auf die Bestätigung derselben auch bei der letzten Vesuveruption, zu der STOKLASA viel zu spät kam, hin. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 662—66. 1/11. 1907. Münster.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Hugo Krüß u. Paul Krüß, *Photometrierstative für hängendes Gasglühlicht.* Beschreibung der Konstruktion zweier Stative, mittels deren es gelingt, die Lichtstärke hängenden Gasglühlichtes in den verschiedenen Richtungen einer durch die Mitte der Lichtquelle gelegt gedachten Vertikalebene zu bestimmen, und Erläuterung der Berechnungsweise mit Hilfe der durch den Vers. gewonnenen Zahlenwerte. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1017—19. 9/11. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

G. Berg, *Schneller Nachweis eines Anhydritgehaltes in Gesteinen und künstliche Bildung mikroskopischer Anhydritkryställchen.* Behandelt man anhydrit- oder gipshaltige Gesteine mit durch Salzsäure angesäuertem W. und trocknet den Tropfen rasch ein, so sieht man u. Mk. sofort kleine Nadeln zu Strahlenbüscheln oder Strahlenkugeln zusammenschießen. Etwa störendes Carbonat kann man erst mit S. entfernen und im Rückstand dann die Entstehung der Nadeln beobachten. Letztere bestehen nicht, wie man glauben sollte, aus Gips, sondern aus Anhydrit, was die optische Unters. beweist. Durch Behandlung mit reinem W. geht der Anhydrit in zarte Gipsprismen über. Zu konz. HCl oder H_2SO_4 bewirken die Rk. nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 688—90. 15/11. 1907. Berlin.) HAZARD.

Carlo Mensio, *Über die Bestimmung von Schwefligsäureanhydrid im Wein.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 1081. 1089. 1093; C. **1907**. II. 262. 263.) Vf. weist zunächst nach, daß die offizielle italienische Methode auf falschen Voraussetzungen beruht und hinsichtlich der Best. des freien Schwefligsäureanhydrids zu hohe Resultate liefert. [Zu dem gleichen Resultat ist auch VETERE (Giorn. Farm. Chim. **56**. 145; C. **1907**. I. 1640) gelangt. Der Ref.] Vf. hat daher die Methoden von WARTHA (Ztschr. f. anal. Ch. **20**. 429), HAAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 164), RIPPER (Ztschr. f. anal. Ch. **35**. 232), MATHIEU u BILLON (V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1903. **4**. 192), sowie von PATUREL (Annales Agronomiques **1901**. 305) einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Zur Best. des gesamten SO_2 ist es am genauesten, nach vorherigem Ansäuern mit H_3PO_4 im CO_2-Strom zu destillieren, das Destillat in einer Jodlsg. aufzufangen und dann entweder volumetrisch nach der offiziellen italienischen Methode oder gewichtsanalytisch nach HAAS die Menge zu ermitteln. Die Menge des freien SO_2 läßt sich nach keiner der geprüften Methoden im Wein genau genug bestimmen. Man sollte daher auch bei der Unmöglichkeit, das freie SO_2 ermitteln zu können, die

in den italienischen Normen als höchste zulässige Grenze angenommene Menge von 20 mg freies SO_2 pro l Wein fallen lassen und sich mit der aufgestellten Grenzzahl 200 mg Gesamt-SO_2 pro l begnügen, zumal sich freies SO_2 im Wein durch den Geschmack verrät und hinsichtlich der toxischen Eigenschaften kaum von dem gebundenen SO_2 unterscheidet. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 344—55. 21/10. [5/8.] 1907. Asti. Önolog. Station.) ROTH-Cöthen.

Erwin W. Mayer, *Über die Volhardsche Manganbestimmungsmethode in abgekürzter Form.* Das ursprüngliche VOLHARDsche Verf. (LIEBIGs Ann. **198**. 318 u. Ztschr. f. anal. Ch. **1881**. 271) ist für die Überwachung des Betriebes zu umständlich. Vf. hat deshalb folgende Abkürzungen vorgenommen: 1. 1 g Eisenmangan, 4 g Roheisen oder 8 g Stahl werden in kons. HCl gel. und mit $KClO_3$ oxydiert; nach dem Vertreiben des Cl durch Kochen wird mit W. verd., in einem Literkolben mit ZnO das Fe ausgefällt, zur Marke aufgefüllt und nach dem Filtrieren in je 250 oder 100 ccm der klaren, eisenfreien Lsg. mit etwa $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. titriert. 2. Die Oxydation wird mit kons. HNO_3 vorgenommen. 3. Die Lsg. wird durch HNO_3 der D. 1,2 bewirkt, stark eingeengt u. wieder mit W. verd. 4. Lsg. durch HNO_3, D. 1,2, unter Zusatz einiger Tropfen kons. HCl. Im übrigen wird bei 2.—4., wie bei 1. angegeben, verfahren. Vergleichende Verss. zeigen, daß sämtliche 4 Abänderungen technisch brauchbare Werte liefern. Nennenswerte Abweichungen vom ursprünglichen Verf. (bis etwa 0,5%) ergeben sich erst bei den hochprozentigen Fe-Mn-Legierungen. Am schnellsten geht die Lsg. in HNO_3 vor sich. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1980—81. 15/11. [2/9.] 1907. Witkowitz. Eisenwerk.) RÜHLE.

A. Kolb und **A. Feldhofen**, *Bestimmung des Quecksilbers durch Reduktion des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit Wasserstoffsuperoxyd.* Nach mannigfachen Verss. gelangten Vff. zu folgender Versuchsanordnung, die eine *quantitative Best. des Hg als Chlorür* und dessen *Trennung von As, Sb, Sn, Cd und Bi* gestattet. Hiernach werden 25 ccm $HgCl_2$-Lsg. (5 g $HgCl_2$ in 1 l), 10 ccm 2-n. HCl und 25 ccm 10%ig. Weinsäurelsg. gemischt, mit etwa 3,8 ccm kons. NH_3 neutralisiert und mit Weinsäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Anwärmen der Fl. werden 10 ccm 3%ig. H_2O_2 und dann wiederholt je 5 ccm zugesetzt, bis im ganzen 25—30 ccm davon innerhalb $^3/_4$ Stdn. verbraucht sind. Hiernach bleibt die Mischung noch $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade stehen und wird dann mit dem gleichen Volumen W. verd. Das gefällte Hg_2Cl_2 kann nach dem Absetzen auf gewogenem Filter gesammelt werden; besser ist es aber, jodometrisch wie folgt zu bestimmen: Der Nd. wird nach dem Auswaschen samt dem Filter in einem Stöpselglase mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-n. Jodlsg., sowie mit 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. gemischt, kräftig geschüttelt und kurze Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wird die überschüssige Jodlsg. mit Thiosulfat zurücktitriert; 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,027 12 g $HgCl_2$. Da ein Unterschied von 0,05 ccm Jodlsg. bereits eine Abweichung von $\pm 1\%$ $HgCl_2$ bedingt, empfiehlt es sich, den letzten Rest des J mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfat zu titrieren. Von 6 Verss. wurden 4 Mal 99,99% und je 1 Mal 100,38 und 98,91% der angewandten Menge $HgCl_2$ wiedergefunden. Zur *Trennung des Hg* von den genannten Metallen verwendeten die Vff. auch 25 ccm der $HgCl_2$-Lsg., 10 oder 20 ccm 2%ig. Lsgg. von Kaliumarseniat, K-Pyroantimoniat, $SnCl_4$, $CdCl_2$ und basischem Bi-Nitrat in salpetersaurer Lsg.; im übrigen wurde, wie oben angegeben, verfahren mit der Ausnahme, daß nach Beendigung der Rk. mit 150 ccm W. verd. wurde. Nur bei Ggw. von Bi war es nötig, 50 ccm H_2O_2 zu verwenden und die Reaktionsdauer auf 3 Stdn. auszudehnen. Die bei diesen Verss. wiedergefundenen Mengen $HgCl_2$ entsprechen den oben angegebenen. Für die Trennung des Hg von Cu und Pb ist

von supralittoralen Sümpfen. Vergrößerung der Dichte und Verarmung an Sauerstoff werden für die Perioden, in denen die Sümpfe stehende Wässer bilden, nachgewiesen. Wenn die Dichteänderungen durch den atmosphärischen Zustand, wie starke Sonnenstrahlung oder Regengüsse, beeinflußt sind, werden die Schwankungen im Gehalt an gel. Sauerstoff besonders deutlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 777—79. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Th. Wegner, *Über das Vorkommen des Salmiaks bei vulkanischen Eruptionen.* STOKLASA hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3530; C. **1907**. I. 1659) in Abrede gestellt, daß der meiste auf Lavaströmen zu beobachtende Salmiak (*Ammoniumchlorid*) von verbrannter organischer Substanz herrühre. Vf. weist dem gegenüber auf die zahlreichen sicheren Belege für diese Ansicht und auf die Bestätigung derselben auch bei der letzten Vesuveruption, zu der STOKLASA viel zu spät kam, hin. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 662—66. 1/11. 1907. Münster.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Hugo Krüß u. Paul Krüß, *Photometrierstative für hängendes Gasglühlicht.* Beschreibung der Konstruktion zweier Stative, mittels deren es gelingt, die Lichtstärke hängenden Gasglühlichtes in den verschiedenen Richtungen einer durch die Mitte der Lichtquelle gelegt gedachten Vertikalebene zu bestimmen, und Erläuterung der Berechnungsweise mit Hilfe der durch den Vers. gewonnenen Zahlenwerte. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1017—19. 9/11. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

G. Berg, *Schneller Nachweis eines Anhydritgehaltes in Gesteinen und künstliche Bildung mikroskopischer Anhydritkryställchen.* Behandelt man anhydrit- oder gipshaltige Gesteine mit durch Salzsäure angesäuertem W. und trocknet den Tropfen rasch ein, so sieht man u. Mk. sofort kleine Nadeln zu Strahlenbüscheln oder Strahlenkugeln zusammenschießen. Etwa störendes Carbonat kann man erst mit S. entfernen und im Rückstand dann die Entstehung der Nadeln beobachten. Letztere bestehen nicht, wie man glauben sollte, aus Gips, sondern aus Anhydrit, was die optische Unters. beweist. Durch Behandlung mit reinem W. geht der Anhydrit in zarte Gipsprismen über. Zu konz. HCl oder H_2SO_4 bewirken die Rk. nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 688—90. 15/11. 1907. Berlin.) HAZARD.

Carlo Mensio, *Über die Bestimmung von Schwefligsäureanhydrid im Wein.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 1081. 1089. 1093; C. **1907**. II. 262. 263.) Vf. weist zunächst nach, daß die offizielle italienische Methode auf falschen Voraussetzungen beruht und hinsichtlich der Best. des freien Schwefligsäureanhydrids zu hohe Resultate liefert. [Zu dem gleichen Resultat ist auch VETERE (Giorn. Farm. Chim. **56**. 145; C. **1907**. I. 1640) gelangt. Der Ref.] Vf. hat daher die Methoden von WARTHA (Ztschr. f. anal. Ch. **20**. 429), HAAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 164), RIPPER (Ztschr. f. anal. Ch. **35**. 232), MATHIEU u BILLON (V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1903. **4**. 192), sowie von PATUREL (Annales Agronomiques **1901**. 305) einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Zur Best. des gesamten SO_2 ist es am genauesten, nach vorherigem Ansäuern mit H_3PO_4 im CO_2-Strom zu destillieren, das Destillat in einer Jodlsg. aufzufangen und dann entweder volumetrisch nach der offiziellen italienischen Methode oder gewichtsanalytisch nach HAAS die Menge zu ermitteln. Die Menge des freien SO_2 läßt sich nach keiner der geprüften Methoden im Wein genau genug bestimmen. Man sollte daher auch bei der Unmöglichkeit, das freie SO_2 ermitteln zu können, die

in den italienischen Normen als höchste zulässige Grenze angenommene Menge von 20 mg freies SO_2 pro l Wein fallen lassen und sich mit der aufgestellten Grenzzahl 200 mg Gesamt-SO_2 pro l begnügen, zumal sich freies SO_2 im Wein durch den Geschmack verrät und hinsichtlich der toxischen Eigenschaften kaum von dem gebundenen SO_2 unterscheidet. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 344—55. 21/10. [5/8.] 1907. Asti. Önolog. Station.) ROTH-Cöthen.

Erwin W. Mayer, *Über die Volhardsche Manganbestimmungsmethode in abgekürzter Form.* Das ursprüngliche VOLHARDsche Verf. (LIEBIGs Ann. **198**. 318 u. Ztschr. f. anal. Ch. **1881**. 271) ist für die Überwachung des Betriebes zu umständlich. Vf. hat deshalb folgende Abkürzungen vorgenommen: 1. 1 g Eisenmangan, 4 g Roheisen oder 8 g Stahl werden in kons. HCl gel. und mit $KClO_3$ oxydiert; nach dem Vertreiben des Cl durch Kochen wird mit W. verd., in einem Literkolben mit ZnO das Fe ausgefällt, zur Marke aufgefüllt und nach dem Filtrieren in je 250 oder 100 ccm der klaren, eisenfreien Lsg. mit etwa $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. titriert. 2. Die Oxydation wird mit kons. HNO_3 vorgenommen. 3. Die Lsg. wird durch HNO_3 der D. 1,2 bewirkt, stark eingeengt u. wieder mit W. verd. 4. Lsg. durch HNO_3, D. 1,2, unter Zusatz einiger Tropfen kons. HCl. Im übrigen wird bei 2.—4., wie bei 1. angegeben, verfahren. Vergleichende Verss. zeigen, daß sämtliche 4 Abänderungen technisch brauchbare Werte liefern. Nennenswerte Abweichungen vom ursprünglichen Verf. (bis etwa 0,5%) ergeben sich erst bei den hochprozentigen Fe-Mn-Legierungen. Am schnellsten geht die Lsg. in HNO_3 vor sich. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1980—81. 15/11. [2/9.] 1907. Witkowitz. Eisenwerk.) RÜHLE.

A. Kolb und **A. Feldhofen**, *Bestimmung des Quecksilbers durch Reduktion des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit Wasserstoffsuperoxyd.* Nach mannigfachen Verss. gelangten Vff. zu folgender Versuchsanordnung, die eine *quantitative Best. des Hg als Chlorür* und dessen *Trennung von As, Sb, Sn, Cd und Bi* gestattet. Hiernach werden 25 ccm $HgCl_2$-Lsg. (5 g $HgCl_2$ in 1 l), 10 ccm 2-n. HCl und 25 ccm 10%ig. Weinsäurelsg. gemischt, mit etwa 3,8 ccm kons. NH_3 neutralisiert und mit Weinsäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Anwärmen der Fl. werden 10 ccm 3%ig. H_2O_2 und dann wiederholt je 5 ccm zugesetzt, bis im ganzen 25—30 ccm davon innerhalb $^3/_4$ Stdn. verbraucht sind. Hiernach bleibt die Mischung noch $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade stehen und wird dann mit dem gleichen Volumen W. verd. Das gefällte Hg_2Cl_2 kann nach dem Absetzen auf gewogenem Filter gesammelt werden; besser ist es aber, jodometrisch wie folgt zu bestimmen: Der Nd. wird nach dem Auswaschen samt dem Filter in einem Stöpselglase mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-n. Jodlsg., sowie mit 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. gemischt, kräftig geschüttelt und kurze Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wird die überschüssige Jodlsg. mit Thiosulfat zurücktitriert; 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,02712 g $HgCl_2$. Da ein Unterschied von 0,05 ccm Jodlsg. bereits eine Abweichung von $\pm 1\%$ $HgCl_2$ bedingt, empfiehlt es sich, den letzten Rest des J mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfat zu titrieren. Von 6 Verss. wurden 4 Mal 99,99% und je 1 Mal 100,38 und 98,91% der angewandten Menge $HgCl_2$ wiedergefunden. Zur *Trennung des Hg* von den genannten Metallen verwendeten die Vff. auch 25 ccm der $HgCl_2$-Lsg., 10 oder 20 ccm 2%ig. Lsgg. von Kaliumarseniat, K-Pyroantimoniat, $SnCl_4$, $CdCl_2$ und basischem Bi-Nitrat in salpetersaurer Lsg.; im übrigen wurde, wie oben angegeben, verfahren mit der Ausnahme, daß nach Beendigung der Rk. mit 150 ccm W. verd. wurde. Nur bei Ggw. von Bi war es nötig, 50 ccm H_2O_2 zu verwenden und die Reaktionsdauer auf 3 Stdn. auszudehnen. Die bei diesen Verss. wiedergefundenen Mengen $HgCl_2$ entsprechen den oben angegebenen. Für die Trennung des Hg von Cu und Pb ist

von supralittoralen Sümpfen. Vergrößerung der Dichte und Verarmung an Sauerstoff werden für die Perioden, in denen die Sümpfe stehende Wässer bilden, nachgewiesen. Wenn die Dichteänderungen durch den atmosphärischen Zustand, wie starke Sonnenstrahlung oder Regengüsse, beeinflußt sind, werden die Schwankungen im Gehalt an gel. Sauerstoff besonders deutlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 777—79. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Th. Wegner, *Über das Vorkommen des Salmiaks bei vulkanischen Eruptionen.* STOKLASA hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3530; C. **1907**. I. 1659) in Abrede gestellt, daß der meiste auf Lavaströmen zu beobachtende Salmiak (*Ammoniumchlorid*) von verbrannter organischer Substanz herrühre. Vf. weist dem gegenüber auf die zahlreichen sicheren Belege für diese Ansicht und auf die Bestätigung derselben auch bei der letzten Vesuveruption, zu der STOKLASA viel zu spät kam, hin. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 662—66. 1/11. 1907. Münster.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Hugo Krüß u. Paul Krüß, *Photometrierstative für hängendes Gasglühlicht.* Beschreibung der Konstruktion zweier Stative, mittels deren es gelingt, die Lichtstärke hängenden Gasglühlichtes in den verschiedenen Richtungen einer durch die Mitte der Lichtquelle gelegt gedachten Vertikalebene zu bestimmen, und Erläuterung der Berechnungsweise mit Hilfe der durch den Vers. gewonnenen Zahlenwerte. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1017—19. 9/11. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

G. Berg, *Schneller Nachweis eines Anhydritgehaltes in Gesteinen und künstliche Bildung mikroskopischer Anhydritkryställchen.* Behandelt man anhydrit- oder gipshaltige Gesteine mit durch Salzsäure angesäuertem W. und trocknet den Tropfen rasch ein, so sieht man u. Mk. sofort kleine Nadeln zu Strahlenbüscheln oder Strahlenkugeln zusammenschießen. Etwa störendes Carbonat kann man erst mit S. entfernen und im Rückstand dann die Entstehung der Nadeln beobachten. Letztere bestehen nicht, wie man glauben sollte, aus Gips, sondern aus Anhydrit, was die optische Unters. beweist. Durch Behandlung mit reinem W. geht der Anhydrit in zarte Gipsprismen über. Zu konz. HCl oder H_2SO_4 bewirken die Rk. nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 688—90. 15/11. 1907. Berlin.) HAZARD.

Carlo Mensio, *Über die Bestimmung von Schwefligsäureanhydrid im Wein.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 1081. 1089. 1093; C. **1907**. II. 262. 263.) Vf. weist zunächst nach, daß die offizielle italienische Methode auf falschen Voraussetzungen beruht und hinsichtlich der Best. des freien Schwefligsäureanhydrids zu hohe Resultate liefert. [Zu dem gleichen Resultat ist auch VETERE (Giorn. Farm. Chim. **56**. 145; C. **1907**. I. 1640) gelangt. Der Ref.] Vf. hat daher die Methoden von WARTHA (Ztschr. f. anal. Ch. **20**. 429), HAAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 164), RIPPER (Ztschr. f. anal. Ch. **35**. 232), MATHIEU u BILLON (V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1903. **4**. 192), sowie von PATUREL (Annales Agronomiques **1901**. 305) einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Zur Best. des gesamten SO_2 ist es am genauesten, nach vorherigem Ansäuern mit H_3PO_4 im CO_2-Strom zu destillieren, das Destillat in einer Jodlsg. aufzufangen und dann entweder volumetrisch nach der offiziellen italienischen Methode oder gewichtsanalytisch nach HAAS die Menge zu ermitteln. Die Menge des freien SO_2 läßt sich nach keiner der geprüften Methoden im Wein genau genug bestimmen. Man sollte daher auch bei der Unmöglichkeit, das freie SO_2 ermitteln zu können, die

in den italienischen Normen als höchste zulässige Grenze angenommene Menge von 20 mg freies SO_2 pro l Wein fallen lassen und sich mit der aufgestellten Grenzzahl 200 mg Gesamt-SO_2 pro l begnügen, zumal sich freies SO_2 im Wein durch den Geschmack verrät und hinsichtlich der toxischen Eigenschaften kaum von dem gebundenen SO_2 unterscheidet. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 344—55. 21/10. [5/8.] 1907. Asti. Önolog. Station.) ROTH-Cöthen.

Erwin W. Mayer, *Über die Volhardsche Manganbestimmungsmethode in abgekürzter Form.* Das ursprüngliche VOLHARDsche Verf. (LIEBIGs Ann. **198**. 318 u. Ztschr. f. anal. Ch. **1881**. 271) ist für die Überwachung des Betriebes zu umständlich. Vf. hat deshalb folgende Abkürzungen vorgenommen: 1. 1 g Eisenmangan, 4 g Roheisen oder 8 g Stahl werden in kons. HCl gel. und mit $KClO_3$ oxydiert; nach dem Vertreiben des Cl durch Kochen wird mit W. verd., in einem Literkolben mit ZnO das Fe ausgefällt, zur Marke aufgefüllt und nach dem Filtrieren in je 250 oder 100 ccm der klaren, eisenfreien Lsg. mit etwa $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. titriert. 2. Die Oxydation wird mit kons. HNO_3 vorgenommen. 3. Die Lsg. wird durch HNO_3 der D. 1,2 bewirkt, stark eingeengt u. wieder mit W. verd. 4. Lsg. durch HNO_3, D. 1,2, unter Zusatz einiger Tropfen kons. HCl. Im übrigen wird bei 2.—4., wie bei 1. angegeben, verfahren. Vergleichende Verss. zeigen, daß sämtliche 4 Abänderungen technisch brauchbare Werte liefern. Nennenswerte Abweichungen vom ursprünglichen Verf. (bis etwa 0,5%) ergeben sich erst bei den hochprozentigen Fe-Mn-Legierungen. Am schnellsten geht die Lsg. in HNO_3 vor sich. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1980—81. 15/11. [2/9.] 1907. Witkowitz. Eisenwerk.) RÜHLE.

A. Kolb und **A. Feldhofen**, *Bestimmung des Quecksilbers durch Reduktion des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit Wasserstoffsuperoxyd.* Nach mannigfachen Verss. gelangten Vff. zu folgender Versuchsanordnung, die eine *quantitative Best. des Hg als Chlorür* und dessen *Trennung von As, Sb, Sn, Cd und Bi* gestattet. Hiernach werden 25 ccm $HgCl_2$-Lsg. (5 g $HgCl_2$ in 1 l), 10 ccm 2-n. HCl und 25 ccm 10%ig. Weinsäurelsg. gemischt, mit etwa 3,8 ccm kons. NH_3 neutralisiert und mit Weinsäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Anwärmen der Fl. werden 10 ccm 3%ig. H_2O_2 und dann wiederholt je 5 ccm zugesetzt, bis im ganzen 25—30 ccm davon innerhalb $^3/_4$ Stdn. verbraucht sind. Hiernach bleibt die Mischung noch $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade stehen und wird dann mit dem gleichen Volumen W. verd. Das gefällte Hg_2Cl_2 kann nach dem Absetzen auf gewogenem Filter gesammelt werden; besser ist es aber, jodometrisch wie folgt zu bestimmen: Der Nd. wird nach dem Auswaschen samt dem Filter in einem Stöpselglase mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-n. Jodlsg., sowie mit 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. gemischt, kräftig geschüttelt und kurze Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wird die überschüssige Jodlsg. mit Thiosulfat zurücktitriert; 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,027 12 g $HgCl_2$. Da ein Unterschied von 0,05 ccm Jodlsg. bereits eine Abweichung von ± 1% $HgCl_2$ bedingt, empfiehlt es sich, den letzten Rest des J mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfat zu titrieren. Von 6 Verss. wurden 4 Mal 99,99% und je 1 Mal 100,38 und 98,91% der angewandten Menge $HgCl_2$ wiedergefunden. Zur *Trennung des Hg* von den genannten Metallen verwendeten die Vff. auch 25 ccm der $HgCl_2$-Lsg., 10 oder 20 ccm 2%ig. Lsgg. von Kaliumarseniat, K-Pyroantimoniat, $SnCl_4$, $CdCl_2$ und basischem Bi-Nitrat in salpetersaurer Lsg.; im übrigen wurde, wie oben angegeben, verfahren mit der Ausnahme, daß nach Beendigung der Rk. mit 150 ccm W. verd. wurde. Nur bei Ggw. von Bi war es nötig, 50 ccm H_2O_2 zu verwenden und die Reaktionsdauer auf 3 Stdn. auszudehnen. Die bei diesen Verss. wiedergefundenen Mengen $HgCl_2$ entsprechen den oben angegebenen. Für die Trennung des Hg von Cu und Pb ist

von Schwefelsäureanhydrid verwendet. Hierbei verfährt man zweckmäßig so, daß man dasselbe Manganalaunsäuregemisch abwechselnd elektrolytisch oxydiert und zur Oxydation verwendet und so durch eine gegebene Menge Manganverb. beliebige Mengen von KW-stoffen etc. oxydiert. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Benzaldehyd* aus *Toluol* durch Oxydation mit Ammoniummanganalaun, $Mn_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4$, sowie von *Chinon* aus *Bzl.* Ferner ist erwähnt die Oxydation von *Isoeugenol* zu *Vanillin*, von *Naphthalin* zu *Naphthochinon*, von *Anthracen* zu *Anthrachinon* und von *Phenanthren* zu *Phenanthrenchinon*. Der Ammoniummanganalaun wird gewonnen aus *Manganoammonsulfat*, $MnSO_4 \cdot {}^1/_2(NH_4)_2SO_4$, das in gelben Krystallen aus h. saurer Lsg. mit überschüssigem Ammoniumsulfat erhalten wird; mit k. W. zerfällt es in $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot aq$ und $MnSO_4 \cdot aq$.

Kl. 12e. Nr. 189252 vom 27/7. 1905. [11/10. 1907].

Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäure*. Es wurde gefunden, daß sich *Salicylaldehyd* mit *Cyanessigsäure* zu gleichen Molekülen in wss. Lsg. und in Ggw. von Alkali glatt u. quantitativ zu *o-Oxybenzylidencyanessigsäure* kondensiert und letztere beim Kochen mit Mineralsäuren ebenso glatt in *Cumarincarbonsäure* übergeht:

$$C_6H_4\langle^{OH}_{CHO} + CH_2\langle^{CN}_{CO_2H} = C_6H_4\langle^{OH}_{CH:C\langle^{CN}_{CO_2H}}$$

$$C_6H_4\langle^{OH}_{CH:C\langle^{CN}_{CO_2H}} + H_2O + HCl = C_6H_4\langle^{O\text{—}CO}_{CH:C\cdot CO_2H} + NH_4Cl.$$

Kl. 12e. Nr. 189261 vom 17/1. 1906. [9/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184635 vom 5/9. 1905; frühere Zus.-Patt. 185933 u. 187684; vgl. C. **1907**. II. 2000.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid*. Nach dem Verf. des Hauptpatentes werden *Pinenhydrochlorid* und *-bromid* mittels fettsaurer Salze von Schwermetallen in einer Lsg. der betreffenden Fettsäure mit oder ohne Zusatz von Chlorzink direkt in die entsprechenden Fettsäureester des *Isoborneols* übergeführt. Statt der Schwermetallsalze kann man noch besser die fettsauren Salze des Magnesiums oder der Erdmetalle anwenden; ein Zusatz von Chlorzink ist hierbei erforderlich; bei Weglassung des Chlorzinks bleibt das Pinenhydrochlorid unverändert. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Isobornylacetat* durch Kochen von Pinenhydrochlorid mit Eg., Chlorzink und Magnesiumoxyd oder Aluminiumhydroxyd.

Kl. 12p. Nr. 188435 vom 28/3. 1906. [11/9. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Nucleinsäuren und deren Formaldehydderivate*. Fügt man zu der Lsg. eines nucleinsauren Salzes allmählich eine Silbersalzlsg., so wird das an der Einfallstelle sich ausscheidende nucleinsaure Silber von überschüssigem, nucleinsaurem Salz wieder gelöst, bis eine bestimmte Grenze erreicht ist, bei deren Überschreitung das ausfallende Silbersalz sich nicht mehr löst. Diese Grenze liegt für *Hefenucleinsäure* bei einem Gehalt von ungefähr 10% Silber. Es wurde nun gefunden, daß man bedeutend höherprozentige Verbb. aus *Nucleinsäuren* oder den Formaldehydverbb. der Nucleinsäuren dadurch herstellen kann, daß man, über die oben erwähnte Grenze der Lösungsfähigkeit der

Silberverb. hinausgehend, die durch die Einw. von Silbersalzlsgg. auf Salze der Nucleinsäuren oder deren Formaldehydderivate erhältlichen ausgefällten Silberverbb. mit wasserl. Salzen behandelt, wodurch wieder Lsg. erfolgt, aus der die Körper in geeigneter Weise isoliert werden können. Es wird z. B. in folgender Weise verfahren: Man versetzt die kons. Lsg. eines nucleinsauren Salzes oder die entsprechende Formaldehydnucleinverb. so lange mit einer Silbersalzlsg., bis ein dicker Brei von ausgeschiedenem Silbersalz entsteht. Zu diesem Gemenge fügt man nun nach und nach die Lsg. eines Neutralsalzes, wie z. B. Chlornatrium, Bromkalium, Natriumacetat etc., hinzu, bis eine klare Lsg. entsteht, und scheidet daraus die Silberverb. in geeigneter Weise, z. B. durch Fällen mit A. oder durch Eindampfen der Lsg. im Vakuum, ab. Zur Darst. der neuen Körper können die wasserl. Salze der *Nucleinsäuren* beliebiger Herkunft (z. B. aus Hefe, Thymus, Sperma etc.) oder deren *Formaldehydderivate* verwendet werden, ebenso sind für das Verf. alle wasserl. *Silbersalze* verwendbar. Zur Lsg. der ausgeschiedenen Silbersalze können alle wasserl. Alkali- oder Erdalkalisalze organischer oder anorganischer Säuren benutzt werden. Eine Verunreinigung der neuen Silberverbb. mit überschüssigem unl. Silbersalz kann leicht dadurch vermieden werden, daß man event. entstandene unl. Silberverbb., wie z. B. Chlorsilber, vor dem Isolieren der *Silbernucleinverb.* abfiltriert. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von Präparaten die 22 bis 23% Silber enthalten.

Kl. 12p. Nr. 188436 vom 6/5. 1906. [10/9. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen, Analogen und Derivaten.* In dem französischen Pat. 310599 (RITTER, Renseignements spéciaux **14**. 2. Nr. 87) ist ein Verf. beschrieben, nach welchem aus Phenylglycin zunächst das Chlorid dargestellt und aus diesem nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. durch Behandlung mit Aluminiumchlorid unter Austritt von Salzsäure Indoxyl gewonnen werden soll. Beiläufig ist dort noch erwähnt, daß man bei der gleichen Arbeitsweise auch acetyliertes Phenylglycinkalium verwenden, dieses in das Chlorid überführen und das letztere dann weiter behandeln könne. Arbeitet man indessen nach den Angaben des genannten Patents, so ist es nicht möglich, *Indoxyl*, bezw. *Indigo* zu erhalten. Es hat sich nun gezeigt, daß sich der Ringschluß zu *Indoxyl* leicht bewirken läßt, wenn man statt des Chlorids des Phenylglycins, bezw. seines Acetylderivats das *Acetylphenylglycin* selbst, bezw. dessen Homologe, Analoge oder Derivate (Salze, Ester usw.) verwendet und diese Körper mit Aluminiumchlorid (bezw. -bromid oder -jodid) behandelt. Die Kondensation wird vorteilhaft bei Luftabschluß vorgenommen, also entweder im Strom eines indifferenten Gases, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd usw., oder im Vakuum.

Kl. 12p. Nr. 188815 vom 30/9. 1905. [6/9. 1907].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylentetramins.* Mischt man *Borsäure* u. *Hexamethylentetramin* innig zusammen, so verwandelt sich das Gemenge in eine krümliche, feuchte M.; hierbei erfolgt unter Wasseraustritt die B. borsaurer Salze des Hexamethylentetramins, und zwar tritt für je 1 Mol. Borsäure 1 Mol. W. aus. Das gebildete W. entweicht zum großen Teil schon beim Liegen an trockner Luft, vollständig beim Erhitzen der Salze auf etwa 60°, und man kann so die trocknen Borate des Hexamethylentetramins auf einfache Weise gewinnen. Außer durch Verreiben der Komponenten und Entfernen des ausgeschiedenen W. können Borsäureverbb. des Hexamethylentetramins auch durch Vereinigen geeigneter Lsgg. der Komponenten erhalten werden. Löst man z. B. Borsäure in h. A. und fügt etwas mehr als die

äquivalente Menge Hexamethylentetramin hinzu, so geht letzteres, welches für sich allein in A. nur swl. ist, fast vollkommen in Lsg., u. aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten *Hexamethylentetraminborat* in farblosen Krystallen aus. Man kann fernerhin durch langsames Verdunsten einer wss. Lsg. von Hexamethylentetramin und Borsäure Krystalle von der Zus. eines Hexamethylentetramintriborats erhalten. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Hexamethylentetraminmonoborat*, $HBO_2 \cdot (CH_2)_6N_4$, *Hexamethylentetramindiborat*, $(HBO_2)_2(CH_2)_6N_4$, und von *Hexamethylentetramintriborat*, $(HBO_2)_3(CH_2)_6N_4$. Den Prodd. läßt sich durch A. keine freie Borsäure entziehen, sie geben erst nach Zusatz von Schwefelsäure mit A. die grüne Borsäureflamme. Die Hexamethylentetraminborate bilden fast neutral, bezw. sehr schwach sauer reagierende farblose Krystallpulver, die in W. ll., in A. wl. und in Ä. unl. sind; sie besitzen antiseptische Eigenschaften.

Kl. 12p. Nr. 189021 vom 31/5. 1903. [5/9. 1907].

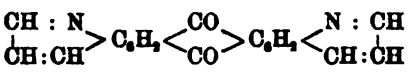
Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.* Das Verf. zur Darst. von *Indoxyl* u. dessen Homologen aus den entsprechenden aromatischen *Glycinen* durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden in Ggw. von Alkalimetallen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. bei vermindertem Druck ausführt. Durch die Anwendung des Vakuums wird die Ausbeute beträchtlich erhöht.

Kl. 12p. Nr. 189076 vom 2/10. 1903. [5/9. 1907].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkylbarbitursäuren aus den entsprechenden Dialkylmalonylguanidinen.* Das Verf. zur Darst. von C,C-Dialkylbarbitursäuren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Dialkylmalonsäureester mit Guanidin oder von Monoalkylmalonsäureester mit Guanidin u. folgende Alkylierung erhältlichen *Dialkylmalonylguanidine* (*5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidine*) mit Nitriten in saurer Lsg. behandelt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *C,C-Diäthylbarbitursäure* aus *C,C-Diäthylmalonylguanidin* (hergestellt in der Weise, daß man entweder auf Diäthylmalonsäureester Guanidinrhodanat und Natriumalkoholat einwirken läßt, oder daß man zunächst vom Monoäthylmalonsäureester ausgeht, diesen mit Guanidinrhodanat und Natriumalkoholat kondensiert und alsdann die zweite Äthylgruppe einführt), sowie von *Dimethylbarbitursäure* aus *Dimethylmalonylguanidin* (in analoger Weise hergestellt wie die Diäthylverb.).

Kl. 12p. Nr. 189234 vom 31/1. 1905. [11/9. 1907.]

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von nicht hydroxylierten Chinolinderivaten der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß bei der Kondensation der *α-Aminoanthrachinone* mit *Glycerin* in Ggw. geeigneter Oxydationsmittel, wie Nitrobenzolsulfosäure, durch Schwefelsäure von 60° Bé. neue *Chinolinderivate* gewonnen werden. Die neuen Prodd. sind infolge ihrer starken Basizität wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von basischen Farbstoffen der Anthrachinonreihe. Aus *1-Aminoanthrachinon* gewinnt man in der angegebenen Weise *Anthrachinon-1-chinolin*, hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), schwach bräunlich gefärbte Warzen (aus Bzl. oder Xylol); F. 169°; in verd. Mineralsäuren sll.; Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelb. Ferner enthält die Patentschrift ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Anthrachinon-1,5-dichinolin* aus *1,5-Diaminoanthrachinon;* es hat nebenstehende Zus. und ist in freiem Zustande fast farblos; F. 342°; unl. in W., ll. in



verd. Salzsäure oder Schwefelsäure; Lsg. in kons. Schwefelsäure schwach gelb. Das Nitrat krystallisiert in gelben Nadeln.

Kl. 15k. Nr. 189488 vom 1/4. 1905. [8/10. 1907].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung katatypischer Bilder durch Abdruck eines mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Originals.* Das bisherige *katatypische Vervielfältigungsverf.*, bei welchem das mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Original gegen ein Papier o. dgl. gepreßt u. der unsichtbare Abdruck dadurch sichtbar gemacht wird, daß aus einem Entwicklerbade auf dem Bilde färbende Stoffe niedergeschlagen werden, wird nun dahin vereinfacht, daß der Abdruck durch Übertragung des *Wasserstoffsuperoxyds* auf eine Druckfläche bewirkt wird, welche nicht, wie nach Pat. 147131 (vgl. C. **1904**. I. 230) mit dem sich schon leicht an der Luft oxydierenden Ferroammoniumsulfat, sondern mit einem haltbaren *Manganosals* imprägniert ist (z. B. mit *Manganochlorid* getränktes u. getrocknetes Gelatinepapier) u. daß darauf durch Behandlung mit einem einfachen Entwickler, z. B. *Ammoniak* mit oder ohne Zusatz eines *Ammoniumsalzes*, das Bild hervorgerufen wird. Neben der größeren Einfachheit gewährt das neue Verf. auch noch den Vorteil, daß das Abschwimmen der Reaktionsprodd., das andernfalls leicht eintritt, fast gänzlich vermieden wird.

Kl. 15k. Nr. 189489 vom 1/4. 1905. [8/10. 1907].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung katatypischer Bilder durch Abdruck eines mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Originals.* Anstatt mit Manganosalzen wie nach vorst. Pat. 189488 mit Manganosalz und nach Pat. 147131 mit Ferroammoniumsulfat wird nun das katatypische Kopierpapier, insbesondere ein haltbares *Positivpapier für katatypische Zwecke*, durch Tränken von Gelatinepapier mit *Kobaltosals*lsg. (z. B. Kobaltoacetat, Kobaltosulfat, Kobaltochlorid) hergestellt. Das Bild erscheint sodann beim Anpressen des mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten katatypischen Negativs, ohne daß eine Entw. notwendig ist. Ein Zusatz des Alkalisalzes einer schwachen S. zu den Kobaltosalzen ist für die Herst. des Bildes, welches gewünschtenfalls durch Behandeln mit Ammoniak, Natronlauge oder anderen alkal. reagierenden Bädern verstärkt werden kann, vorteilhaft. Man kann auf diese Weise auch *Gummidruck-* u. *Pigmentpapier* herstellen, indem man dem Gemisch von Gummi oder Gelatine mit Farbe die erwähnten Kobalto- u. Alkalisalze zusetzt. Durch die Einw. des Wasserstoffsuperoxyds wird dann an den betreffenden Stellen durch die Oxydationsprodd. der Gummi oder die Gelatine unl. in w. W. gemacht.

Kl. 17g. Nr. 190958 vom 29/7. 1906. [31/10. 1907].

Rudolf Mewes, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung schwerflüssiger Gase aus Gemischen mit leichter verflüssigbaren Gasen.* Das neue Verf., welches insbesondere zu Abscheidung des *Wasserstoffs* u. *Kohlenoxyds* aus dem *Wassergase*, um die den Heizwert vermindernde *Kohlensäure* vollständig zu entfernen, geeignet ist, aber auch zur Trennung anderer Gasgemische, wie z. B. zur Abtrennung des *Chlors* vom Stickstoff beim *Deaconverf.* verwendet werden kann, ist dadurch gekennzeichnet, daß die leichter verflüssigbaren Bestandteile unter geeignetem Druck u. Abfuhr der Kompressions- und Verflüssigungswärme durch künstliche Kühlmittel oder gewöhnliches Kühlwasser mittels Flüssigkeitsabscheider von den in Gasform bleibenden Bestandteilen des Gemisches nach irgend einem bekannten Verf. zunächst getrennt werden, worauf die gasförmig gebliebenen Prodd. sowohl wie auch die abgeschiedenen Fll., ohne sie wie bisher im Gegenstrom zum gespannten Gasgemisch zurückzuführen, gesondert für sich unter möglichst großer Wärmezufuhr in Arbeitszylindern zur

Leistung mechanischer Arbeit, insbesondere aber zur Kompression des zu trennenden Gasgemisches mit verwendet werden. Dabei kann die bei der Herst. der zu trennenden Gasgemische (Wassergas etc.) etwa sich ergebende *Abhitze* zur Beheizung der getrennten Bestandteile der Gasgemische ausgenutzt und an Brennstoff sowohl wie an Kühlwasser gespart werden.

Kl. 18a. Nr. 189338 vom 15/12. 1905. [28/9. 1907].

Valentin Landsberg, Breslau, *Verfahren zum Reinigen oder Anreichern minderwertiger Eisenerze unter Gewinnung von Nebenerzeugnissen.* Um durch organische Beimengungen verunreinigte, mulmige, bezw. kleinstückige Erze, wie *Brauneisenstein, Toneisenstein, Raseners* etc., für den Hochofenprozeß geeignet zu machen und gleichzeitig die Kosten dieses Verf. möglichst durch Gewinnung von Nebenprodd. zu decken, werden nun solche Erze ungetrocknet, d. h. im naturfeuchten Zustande, der trockenen Dest. in einer Wasserdampfatmosphäre unterworfen, wobei also letztere durch den eigenen Gehalt des Erzes an W., und zwar bei verhältnismäßig niederer Temperatur (etwa 300—500°) erzeugt wird, und Ammoniakverluste, welche durch das bisher übliche, dem Destillationsprozeß vorangehende Trocknen der Erze veranlaßt wurden, vermieden werden. Das bei dem Destillationsprozeß sich ergebende *Ammoniak* wird zweckmäßig sofort auf *Ammoniumsulfat* verarbeitet. Die so vorbehandelten und nunmehr völlig pulverförmigen Erze werden dann noch durch magnetische Aufbereitung oder durch Schlämmen von der Gangart befreit und dann vorteilhaft durch Mischung mit Kalk (Ätzkalk), Brikettieren und Behandeln mit kohlensäurehaltigen Gasen (Rauchgasen) in ein für die Beschickung des Hochofens sehr geeignetes, festes Erzeugnis übergeführt. Durch den Ertrag aus dem gewonnenen Ammoniumsulfat werden die Kosten für die Anreicherung der armen Erze aufgebracht und ihre Verhüttung lohnend gemacht.

Kl. 18a. Nr. 191020 vom 11/4. 1906. [31/10. 1907].

Friedrich Wilhelm Dünkelberg, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung von geformten und gesinterten Briketts aus einem Gemisch von Erz, Sintermittel und Melasse.* Um eine für den Hochofenprozeß genügende Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit der Eisenbriketts zu erzielen, muß durch billige, leicht fl. werdende Zuschläge eine Sinterung der Erze durch entsprechende Hitzegrade vor ihrer Verhüttung herbeigeführt werden. Als ein solcher Zuschlag wird nun ein *Gemisch von Kieselgur und Kainit* verwendet; die sich daraus in der Hitze bildenden Silicate verkitten dann die *mulmigen Erze* und den *Gichtstaub*, wodurch die erforderliche Festigkeit der Briketts erzielt wird. Zur leichteren Vermischung der Erze mit dem Zuschlag wird verd. *Melasse*, deren Kaligehalt die Sinterung befördert, zugegeben, worauf die Mischung in Briketts gepreßt wird, die man dann noch, ehe sie in stärkeren Hitzegraden der Sinterung unterworfen werden, trocknet.

Kl. 18b. Nr. 190170 vom 6/6. 1905. [19/10. 1907].

Alexander Faddeeff und **Hermann Katterfeld**, Jekaterinburg, Rußl., *Verfahren zum Feinen oder Frischen von flüssigem Roheisen mittels flüssiger Oxydationsmittel (geschmolzenes Eisenerz, geschmolzener Hammerschlag o. dgl.).* Um bei diesem bekannten Verf. die Lebhaftigkeit der Reaktion zu regeln, wird nun das geschmolzene Oxydationsmittel in dünnem Strahl zum geschmolzenen Roheisen gegossen, wobei die Möglichkeit besteht, sowohl das Roheisen, als auch das Oxydationsmittel zu überhitzen. Auch hat man durch entsprechende Zus. sowohl, als auch durch den geregelten Zufluß des geschmolzenen Oxydationsmittels zu dem Roheisen das *Feinen* oder *Frischen* des Roheisens bis zu dem ge-

wünschten Grade vollkommen in der Hand und ist in der Lage, in vieler Beziehung wirtschaftlich und vorteilhaft zu arbeiten.

Kl. 21a. Nr. 191834 vom 1/1. 1907. [8/10. 1907].

Ernst Ruhmer, Berlin, *Vorrichtung, um die Länge eines elektrischen Lichtbogens dauernd konstant zu erhalten.* Diese neue Vorrichtung ist im Vergleich zu den bekannten im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß eine sich aus dem Abbrand der Elektroden ergebende Längenänderung des Lichtbogens dadurch vermieden wird, daß die dem Abbrand unterworfene Elektrode (bezw. Elektroden) aus einem beliebig langen, massiven oder hohlen Draht besteht, der sich mit großer Geschwindigkeit in zum Lichtbogen senkrechter Richtung bewegt, so daß der, bezw. die Fußpunkte des Lichtbogens stets auf neuen Teilen des Drahtes (bezw. der Drähte) liegen und dieser selbst nicht wie bisher von den jeweiligen Elektrodenendpunkten, sondern von stets neuen Punkten der Elektrodenseitenflächen ausgeht.

Kl. 21b. Nr. 189155 vom 12/7. 1905. [16/9. 1907].

Rudolf Wagner, Stettin, und **Hans Trede**, Essen a. d. Ruhr, *Aus Bändern oder Drähten bestehendes Thermoelement.* Dieses aus Bändern oder Drähten bestehende *Thermoelement* ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Ausschaltung von verlustbringenden Sekundärströmen, Erzielung größtmöglicher elektrisch wirksamer Kontaktfläche, bezw. thermisch wirksamer Oberfläche, sowie allseitiger intensiver Heizung u. Kühlung der letzteren die Brückenverbindung der thermoelektrisch verschiedene Komponenten bei Bandform der Elektroden aus zahlreichen, ganz kurzen Draht- oder Rohrabschnitten und bei Drahtreihenform der Elektroden aus einem schmalen, mit kleinen Stulpen versehenen Bande besteht. Zur weiteren Vermehrung der thermisch wirksamen Fläche kann die Oberfläche der Elektroden und der Brückenverbindungen auch noch eine Riffelung oder Rauhung erhalten.

Kl. 21b. Nr. 190885 vom 30/8. 1905. [16/9. 1907].

Henry Alexander, Berlin, *Thermosäule, bei welcher die Zwischenräume zwischen den die Elemente bildenden, ringförmig angeordneten Metallstreifen durch Isoliermasse ausgefüllt sind.* Bei dieser die Wärmequelle in üblicher Weise schornsteinartig umgebenden Säule sind nun die die Elemente bildenden Metallstreifen ihrer Hauptausdehnung nach aufrecht u. parallel zur Flammenachse gestellt u. die Z-förmig nach innen (in dem Heizraum) und nach außen (in die freie Luft) abgebogenen Enden bilden die Lötstellen. Hierdurch werden die k. und die h. Lötstellen bei gegebener Dicke der Isoliermasse weiter aneinander gerückt, als wenn die Streifen gerade durch die Isoliermasse hindurchgeführt sind, infolgedessen ein Temperaturausgleich zwischen den beiden Lötstellen, der die elektromotorische Kraft herabsetzen würde, erschwert wird, ohne daß für die Aufstellung der Thermobatterie eine größere Grundfläche erforderlich würde.

Kl. 21b. Nr. 191305 vom 22/6. 1906. [2/10. 1907].

Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Material für die Träger der wirksamen Masse, sowie für das Gefäß und die Kontaktvorrichtungen von Sammlern mit unveränderlichem, alkalischem Elektrolyten.* Dieses einen Ersatz des sonst verwendeten, teuren Nickels bildende Material besteht aus *Legierungen des Nickels mit anderen Metallen* (z. B. Kupfer, Eisen, Zink, Zinn), wobei jedoch solche Metalle, deren Sauerstoffverbb. in Alkali l. sind, wie Zink, Zinn, falls sie überhaupt einen Bestandteil der Legierung bilden, nur in geringer Menge zugesetzt werden.

Kl. 21b. Nr. 192675 vom 25/11. 1906. [29/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 159393 vom 7/6. 1903; vgl. C. **1905**. I. 1061.)

Max Roloff u. **Harry Wehrlin**, Hagen i. W., *Verfahren zur Herstellung der in der Nickelelektrode gemäß Pat. 159393 enthaltenen wirksamen Nickelverbindung.* Um die die positive Elektrode des Hauptpat. bildende Nickelverb. billiger und frei von unl. Verbb. fremder Metalle zu erhalten, werden nun Nickellsgg. mittels Alkalien oder durch Elektrolyse in Ggw. sehr geringer, zur Oxydation des entstehenden *Nickeloxydulhydrats* bei weitem nicht ausreichender, als Katalysatoren an Stelle der bisher verwendeten Silbersalze dienender Mengen von *Persulfat* oder *Hypochlorit* (etwa $^1/_{100}$ g-Molekül auf 1 g-Atom Nickel) gefällt, oder gewöhnliches grünes Nickeloxydulhydrat wird mit Lsgg. derartig geringer Mengen von Persulfat oder Hypochlorit behandelt.

Kl. 21f. Nr. 190795 vom 18/4. 1906. [13/9. 1907].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Glühkörper für Leucht- und Heizzwecke aus schwer schmelzbaren Metallen der fünften und sechsten Gruppe mit oxydischem Zusatze.* Um den Widerstand der zur Herst. von elektrischen Glühfäden dienenden schwer schmelzbaren *Metalle der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems* zu erhöhen, werden nun solche Oxyde zugesetzt, welche bei höchster Weißglut im Vakuum durch den elektrischen Strom nicht zers. werden, wie *Yttriumoxyd* oder andere Oxyde der seltenen Erdmetalle von außerordentlich großer chemischer Verwandtschaft zum Sauerstoff oder *Tantaloxyd* oder Gemische dieser Oxyde. Solche Oxyde sind außer dem Yttriumoxyd besonders die des *Ytterbiums*, *Erbiums* und *Gadoliniums*.

Kl. 21f. Nr. 190797 vom 15/11. 1906. [14/9. 1907].

Erwin Langer, San Vincente de Castellet, Spanien, *Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtkohlen mit Zusatz von lichtgebenden und flammenbogenfärbenden Salzen.* Um einen ruhigen und flimmerfreien Flammenbogen zu erzielen, werden nun nur noch solche *lichtgebenden und färbenden Salze* verwendet, welche zwecks Erzielung von möglichst feiner Verteilung und von Gas- und Hydratwasserfreiheit als *Verdampfungsprodukte eines elektrischen Lichtbogens oder Ofens* gewonnen worden sind.

Kl. 21f. Nr. 190798 vom 12/4. 1907. [13/9. 1907].

Gebrüder Siemens & Co., Charlottenburg, *Metalladerkohle.* Um Korrosionen durch innere elektrolytische Vorgänge zwischen Metallader und der Kohle zu verhindern, wird nun die *Metallader* mit einem Metallüberzug versehen, welcher sich zum Metall der Ader elektronegativ verhält, indem z. B. die Zinkdrähte (Metalladern) mit einem leichten Nd. von Kupfer, Nickel, Silber oder Gold überzogen werden.

Kl. 21f. Nr. 191883 vom 6/2. 1906. [10/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 184379 vom 9/6. 1905; vgl. C. **1907**. II. 761.)

Wolfram-Lampen Aktien-Gesellschaft, Augsburg, *Ausführungsform des Verfahrens nach Pat. 184379 zur Herstellung von Glühfäden aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle.* An Stelle reiner Kohlenfäden werden nun Fäden aus wolframhaltiger, bezw. molybdänhaltiger Kohle mit Wolfram, bezw. Molybdän überzogen und sodann im Sinne des Hauptpatents zu reinen Metallfäden verarbeitet.

Kl. 21f. Nr. 192290 vom 27/7. 1905. [15/10. 1907].
(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der österreichischen Patentanm. vom 22/2. 1905 gewährt.)

Hans Kuzel, Baden bei Wien, *Verfahren zur Erhöhung des elektrischen Lei-*

tungwiderstandes von Metallen, insbesondere von Glühkörpern aus schwer schmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen. Die Erhöhung des elektrischen Leitungswiderstandes wird nun dadurch erzielt, daß die *Glühkörper aus schwer schmelzbaren Metallen*, wie Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Platin, Osmium, Iridium oder Legierungen derselben mit nur so viel *Bor*, *Silicium*, *Kohlenstoff* oder Gemischen derselben oder in der Hitze unter Abscheidung dieser Stoffe zersetzbaren Verbb. zusammengebracht u. auf Weißglut erhitzt werden, daß die B. von Überzügen vermieden wird, vielmehr die genannten Stoffe in den betr. Metallen in Form fester Lsgg. verteilt sind. Vorteilhaft werden die Glühkörper aus im kolloidalen Zustande befindlichen Metallen gefertigt und diese dann in einer Atmosphäre, die aus gasförmigen oder dampfförmigen, bei hoher Temperatur Bor, Silicium oder Kohlenstoff oder Gemische derselben abspaltenden Verbb. dieser Stoffe besteht und auch indifferente Gase, z. B. Wasserstoff, enthalten kann, erhitzt.

Kl. 21*f*. Nr. 192721 vom 11/9. 1906. [29/10. 1907].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Elektrode für Bogenlampen aus in kaltem Zustande nichtleitenden Metalloxyden.* Um das Wiederentzünden der Lampe zu erleichtern, bezw. zu sichern, werden nun den nichtleitenden Metalloxyden, welche in pulverförmigem Zustande in eine Metallröhre gepreßt sind u. so die Elektrode bilden, Metalle in feiner Verteilung zugesetzt; so werden z. B. einer Elektrode aus 95—30% Titanoxyd 5—70% metallisches Eisen zugesetzt.

Kl. 21*g*. Nr. 192294 vom 8/1. 1907. [26/10. 1907.]

Gottwald Schwarz, Wien, *Prüfzelle zur Bestimmung der Intensität der Röntgenstrahlen.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß *Ammoniumoxalatsublimatmischung* bei Bestrahlung mit *Röntgenstrahlen* einen weißen Nd. ausfallen läßt, der (durch Messung sei es der entstandenen Trübung, sei es des Gewichts oder der Höhe des Nd.) ein Maß der durch die Röntgenstrahlen geleisteten chemischen Arbeit gibt.

Kl. 21*h*. Nr. 192343 vom 11/1. 1906. [23/10. 1907].

Kristian Birkeland u. **Samuel Eyde**, Christiania, *Strahlungsofen für metallurgische und ähnliche Zwecke.* Dieser mit *Birkelandscher Scheibenflamme* arbeitende *elektrische Strahlungsofen* ist dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb zweier diametral gerichteter Elektroden, zwischen denen die BIRKELANDsche Scheibe in bekannter Weise erzeugt wird, der Herd derart zentrisch angeordnet ist, daß das im Herd zu behandelnde Material, um eine Berührung des Herdinhalts mit den Elektroden, sowie eine Beschädigung der letzteren bei der Beschickung des Herdes zu verhüten, sich in dem Bereich der von den Elektrodenspitzen entfernteren Teile der Flammenscheibe befindet. Dabei ist der Schmelzraum ringförmig gestaltet, und die zur Erzeugung des Magnetfeldes dienenden Vorrichtungen sind derart unsymmetrisch zur Flammenscheibe angeordnet, daß diese eine dem Herde angepaßte, mehr oder weniger gewölbte Form erhält. Ferner kann der Schmelzraum aus einem ringförmigen Sumpf und einem außerhalb oder innerhalb des letzteren, sich treppenförmig erhebenden Herd zusammengesetzt sein. Ist der Treppenherd außerhalb des Sumpfes angeordnet, so wird vorteilhaft ein *pulsierendes Magnetfeld* angewendet, um der Flammenscheibe eine vibrierende Bewegung zu erteilen, so daß deren peripherischer Teil den Treppenrost über dessen ganze Höhe bestreicht.

Kl. 21*h*. Nr. 192435 vom 1/5. 1906. [23/10. 1907].

Herman Lewis Hartenstein, Constantine, V. St. A., *Elektrischer Schmelzofen*

mit zwischen verschiebbaren Wandungsteilen eingeführten, verstellbaren Elektroden. Um eine möglichst vielseitige Verstellbarkeit der Elektroden zu erzielen, sind die letzteren zwischen den verschiebbaren und gegeneinander abgedichteten Wandungsteilen eingeführt, wobei diese verschiebbaren Wandungsplatten derartig gelenkig aneinander gereiht sind, daß sie faltenförmig zusammengeschoben werden können.

Kl. 22f. Nr. 189023 vom 30/11. 1905. [12/10. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farblacken.* Diese Farblacke werden erhalten, indem der durch Vereinigung von diazotierter *o-Aminobenzoesäure* mit *β-Naphthol* entstehende Farbstoff in geeigneter Weise zu Lacken verarbeitet wird; dieselben besitzen hervorragende Lichtechtheit, absol. Wasser- und Spiritusechtheit u. sind völlig alkali- u. kalkecht. Sie zeichnen sich ferner durch sehr reinen Ton und vorzügliche Deckkraft in Öl vorteilhaft aus. Im auffallenden Lichte betrachtet, wenn in Öl in nicht zu dünner Schicht gestrichen oder gedruckt, erscheinen die Lackfarben, besonders die mit Chlorbarium hergestellten, in leuchtendem Scharlach, im durchfallenden Lichte betrachtet, wenn in dünner Schicht gestrichen oder auf weißem Untergrunde dünn gedruckt, also im Halbton, in sehr reinem Blaurot.

Kl. 22f. Nr. 189269 vom 9/4. 1907. [28/9. 1907].

C. Knueppel, Tempelhof-Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Körperfarben.* Um Körperfarben, wie *Farblacke* (*Chrom-Zinkgelb* u. dgl.), die auf dem Wege der Fällung gewonnen werden, in äußerst fein verteiltem Zustande zu erhalten, also in einer Form, welche bezüglich der Deckfähigkeit, sowie der Lebhaftigkeit und Reinheit des Tons etc. die günstigsten Bedingungen einschließt, werden nun die zur Fällung dienenden Salzlsgg. durch ein senkrechtes, unten in ein horizontales Kreuz auslaufendes und in die zu fällende Fl. eintauchendes, mit Öffnungen versehenes Rohr mittels eines kontinuierlichen Luftstromes eingeblasen. Auch kann zur Erhöhung der feinen Verteilung gleichzeitig mit der in den Fällbehälter einzuführenden Salzlsg. eine Lsg. von *Olein* in A. eingeführt werden.

Kl. 22f. Nr. 189944 vom 13/12. 1905. [17/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182221 vom 17/9. 1905; vgl. C. **1907**. I. 1764.)

Peter Fireman, Braddock Heights, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von als Druckfarbe verwendbaren Eisenoxyduloxydverbindungen.* Brauchbare *Eisenoxyduloxydverbindungen* (*Ferro-Ferrioxyd*) werden nun auch erhalten, wenn die Oxydation des gefällten Eisenoxyduls nur so weit getrieben wird, bis das Verhältnis von Oxyduleisen zum Oxydeisen in den Grenzen 1 : 0,5 bis 1 : 2 schwankt, oder wenn eine Ferrosalzlsg. nur so weit oxydiert wird, daß das Verhältnis von Oxyduleisen zum Oxydeisen in diesen Grenzen schwankt, worauf die Lsg. gefällt und der Nd. bei Luftabschluß getrocknet wird.

Kl. 22f. Nr. 189945 vom 19/9. 1906. [31/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180718 vom 14/8. 1904; vgl. C. **1907**. I. 1763.)

Jaques Giband u. **Oluf Bang**, Hennebont (Morbihan, Frankreich), *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsinkfarben.* An Stelle der im Hauptpatent genannten Verbb. kann nun auch *Bariumcarbonat* als Fällmittel verwendet werden; die hiermit niedergeschlagenen Prodd. besitzen noch größere Widerstandsfähigkeit gegenüber den Witterungseinflüssen, als die nach dem Verf. des Hauptpat. behandelten.

Kl. 22f. Nr. 188969 vom 28/4. 1906. [28/9. 1907].

L. Vanino, München, und **R. Lambrecht**, Wien, *Verfahren zur Herstellung*

von Leuchtmassen. Um bei der Herst. von (BALMAINschen) *Leuchtmassen* (*Leuchtfarben, Leuchtpulvern, Bologneser Leuchtsteinen*) eine erhöhte Lichtempfindlichkeit zu erzielen, werden nun den üblichen Bestandteilen (Kalium-, Strontium- oder Bariumsulfid nebst Kalium- oder Natriumsulfat etc. und Wismutsalzen) noch *Thalliumsalze* hinzugefügt, worauf den so erhaltenen Pulvern eine größere Härte und erhöhte Luftbeständigkeit durch Eintragen derselben in geschmolzene Stoffe, wie Kalisalpeter, gegeben wird. Durch den Talliumzusatz werden die Präparate befähigt, selbst auf die schwächste Lichtquelle rasch und intensiv zu reagieren.

Kl. 22f. Nr. 190657 vom 28/6. 1905. [31/10. 1907].

Léon Brunet, Brioude, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung einer antimonhaltigen weißen Farbe.* Diese antimonhaltige weiße Farbe wird nun dadurch erhalten, daß die bei der verflüchtigenden Röstung von *Schwefelantimon* sich bildenden, aus *Antimonoxyd* und *Schwefeldioxyd* bestehenden Dämpfe in einer Lsg. oder Suspension von *Calcium-* oder *Bariumhydroxyd* oder *Calcium-* oder *Bariumcarbonat* aufgefangen werden. Dabei wird Calcium- oder Bariumsulfit gebildet und gleichzeitig Antimonoxyd niedergeschlagen. Die beiden Körper werden dabei innig miteinander gemischt erhalten, so innig, daß die physikalische Form des Antimonoxyds dadurch günstig beeinflußt wird. Es entsteht ein reiner, weißer Nd., der nur noch zu trocknen ist. Das so hergestellte *Antimonweiß* besitzt große Deckkraft und ist in dieser Beziehung sogar dem reinen Antimonoxyd überlegen.

Kl. 22g. Nr. 189946 vom 28/8. 1906. [17/10. 1907].

John Marion Rauhoff, Tinley Park (Ill., V. St. A.), *Verfahren, um poröse Baumaterialien oberflächlich wasserdicht zu machen und zu härten.* Das neue Verf. zur Erzielung der *Wasserdichtheit von porösen Baumaterialien* besteht darin, daß die Oberfläche der Baumaterialien mit feinstem Pulver eines leicht oxydierbaren Metalles imprägniert wird. Bei der allmählich sich vollziehenden Oxydation entsteht infolge der damit verbundenen Volumenvergrößerung eine zusammenhängende dichte Kruste, welche die Materialien gegen das Eindringen von Feuchtigkeit und infolge ihrer Härte auch gegen Stoß und ähnliche mechanische Einflüsse schützt. Am besten eignet sich hierzu *Eisenpulver*, das, zweckmäßig mit W. angerührt, auf die Oberfläche der Materialien aufgetragen und in die Poren eingerieben wird. Das Metallpulver kann auch trocken auf die Oberfläche der Materialien aufgestreut, mittels geeigneter Mittel eingerieben und dann angenetzt werden, um auch die feinsten Poren auszufüllen. In beiden Fällen begünstigt die verwendete Fl. und die Feuchtigkeit der Luft eine rasche B. von Metalloxyd.

Kl. 22h. Nr. 189514 vom 6/4. 1906. [14/10. 1907].

Internationale Elektra-Lack-Werke, G. m. b. H., **System Dr. Kronstein**, Bruchsal-Karlsruhe, *Verfahren zum Filtrieren von Lacken.* Das Filtrieren von Lacken bietet große Schwierigkeiten, die nun beseitigt werden sollen durch die Verwendung von *Kochsalz* oder von *hygroskopischen Salzen*, wie *Chlormagnesium* u. *Chlorcalcium*, als *Filtermaterial* in feinkörniger Form, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verwendung von bleichend wirkenden Salzen, wie z. B. *Natriumbisulfit* oder *Natriumhypochlorit.*

Kl. 23e. Nr. 189685 vom 24/8. 1906. [2/11. 1907].

Peter Krebitz, München, *Verfahren zur Umsetzung von Kalkseife in Natron- oder Kaliseife.* Um Kalkseifen mittels der billigen Chloride oder Sulfate des Kaliums oder Natriums umsetzen zu können, verfährt man nun in der Weise, daß die Umsetzung mit *Ammoniumcarbonat* in Ggw. von *Natrium-* oder *Kaliumchlorid*

oder *Natrium-* oder *Kaliumsulfat* zweckmäßig bei hoher Temperatur (bei etwa 60 bis 100°) in geschlossenen Gefäßen oder bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt; hierbei setzt sich die Kalkseife mit dem Ammoniumcarbonat zunächst in *Ammoniakseife* und kohlensauren Kalk und die Ammoniakseife im Entstehungsmoment mit dem Chlornatrium oder Chlorkalium, bezw. Natrium- oder Kaliumsulfat in *Natron-*, bezw. *Kaliseife* und Chlorammonium, bezw. Ammoniumsulfat um. Durch Erhitzen des entstandenen und gewaschenen kohlensauren Kalkes mit den entstandenen Ammoniumsalzen wird das Ammoniumcarbonat regeneriert.

Kl. 23e. Nr. 189873 vom 14/7. 1904. [2/11. 1907].

Chemische Werke, G. m. b. H. (**vorm. Dr. C. Zerbe**), Freiburg i. B., *Verfahren zur Herstellung einer Seife gegen Bleivergiftung.* Diese gegen *Blei-* u. dgl. *Metallvergiftungen* zu verwendende *Seife* wird erhalten, indem man eine mit einer genügenden Menge *Schwefelalkalien* versehene Seife zwecks Schutz der Schwefelalkalien gegen die schädliche Einw. der Luft mit *Vaseline* versetzt und schließlich mit einem luftundurchlässigen Überzug (*Paraffin-* oder *Wasserglasüberzug*) versieht.

Kl. 24e. Nr. 189354 vom 21/11. 1906. [7/10. 1907].

Eugen Kreß, Berlin, *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Wassergas.* Das übliche diskontinuierliche Wassergasverf. — Warmbaseperiode und eigentliche Gasperiode — soll nun in ein kontinuierliches Verf. verwandelt werden, wobei die zwei verschiedenen Prozesse des Warmblasens u. Gasens gleichzeitig nebeneinander erfolgen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß im Oberteil eines Generators, in welchen das frische Brennmaterial (Kohle) aufgegeben wird, unter Zufuhr von Primärluft durch Entgasung und teilweise Verbrennung des Brennstoffs *Generatorgas* erzeugt wird. Der nicht zur Vergasung gelangende Teil des Brennstoffes wird hierdurch gleichzeitig hoch erhitzt (warm geblasen) u. sinkt im glühenden Zustande in den Unterteil des Generators, in welchem die *Wassergaserzeugung* vorgenommen wird. Da jedoch die vom glühenden Brennstoff mitgeführte Eigenwärme zu seiner vollständigen Umsetzung in Wassergas nicht ausreicht, wird dem Brennstoff nunmehr — und das ist das wesentliche Kennzeichen des neuen Verf. — die zu seiner Zers. erforderliche Wärme kontinuierlich dadurch zugeführt, daß der Unterteil des Generators von außen mittels des im Oberteil erzeugten Generatorgases beheizt wird.

Kl. 26a. Nr. 191084 vom 2/11. 1906. [31/10. 1907].

Erich Stawitz, Danzig, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen.* Das übliche Arbeiten mit Überdruck in den Retorten (ca. 30—50 mm Wassersäule) hat eine verhältnismäßig lange Berührung des Gases mit den h. Retortenwandungen zur Folge, wodurch Zersetzungen des Gases und damit Gasverluste verbunden sind. Um dies zu vermeiden, soll nun während eines möglichst großen Teiles der Dauer der Entgasung der Druck in den Retorten kleiner als der Atm.-Druck sein. Um die Dauer des Arbeitens unter *Minderdruck* möglichst zu verlängern, u. damit eine entsprechende Verkürzung des Arbeitens bei höherem Druck zu erzielen — während des Füllens einer Retorte muß natürlich, um das Eindringen von Luft in die anderen Retorten zu verhindern, mit Überdruck gearbeitet werden — wird zweckmäßig in die Ableitung von der Vorlage nach dem Hauptbetriebsrohre ein Ventil eingeschaltet, welches gestattet, bei der zwecks Beschickung erfolgenden Öffnung einer Retorte eines Ofens den geringen Druck in den Retorten sämtlicher in Arbeit befindlicher Öfen aufrecht zu erhalten.

Schluß der Redaktion: den 23. Dezember 1907.

Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner 79.
Oddo, B. 31.
Oechslin, J. 18.
Olivi, G. 55.
Orlow, N. A. 6.
Oswald, B. 70.
Osborne, Th. B. 50.
Paessler, J. 66.
Palazzo, F. C. 21.
Parravano, N. 4. 5.
Pellizzari, G. 48.
Peratoner, A. 21.
Pigorini, L. 56.
Pollacci, E. 54.
Pond, R. H. 50.
Rauhoff, J. M. 83.
Reich, R. 59.
Reiff, H. J. 1.
Reiß, F. 58.
Repetto, A. 48.
Roesler, A. 73.
Roloff, M. 80.
Rosenberg, P. 73.
Ruhmer, E. 79.
Rupe, H. 42.
Rykowskow, A. 14.
Sachs, F. 32. 33. 34.
Sachs-Müke 59.
Schaller, W. T. 62.
Scheffer, W. 3.
Schmid, A. 69.
Schreib, H. 68.
Schultz, G. 28. 29.
Schulz, H. 56.
Schwarz, G. 81.
Semmler, F. W. 44.
Shemtschushny, S. 14.
Siemens (Gebr.) & Co. 80.
Sollmann, T. 54.
Soltzien, P. 1.
Splittgerber, I. 42.
Stadnikow, G. 20. 21.
Stawitz, E. 84.
Stephan, E. 18.
Tanatar, J. J. 63.
Teague, O. 51.
Thiroux, A. 61.
Tichomirow, W. 11.
Tiffeneau, M. 42.
Torrey, H. A. 24.
Trede, H. 79.
Trephiliew, H. 46.
Triollet, J. 57.
Urasow, G. 14.
Urbain, G. 6.
Vanino, L. 82.
Venditori, D. 4.
Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co. 73.
Voß 72.
Wagner, R. 79.
Wedding, H. 69.
Wedekind, E. 46.
Wedekind, O. 46.
Wegner, Th. 64.
Wehrlin, H. 80.
Weidlich, R. 26.
Weigert, W. 32. 33. 34.
Weinschenk, E. 62.
Welborn, G. 67.
Wendel 68.
Werner, A. 8. 9. 10.
Will, R. 66.
Wilson, Th. M. 55.
Wolfram-Lampen Aktien-Gesellschaft 80.
Woy, R. 68.
Zaloziecki, R. 63.
Zenghelis, C. 72.
Zettnow, E. 57.
Zinck 72.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

19. Dezember 1907.

12d. B. 46825. **Filterkerze.** Brunner & Bühring, G. m. b. H., Mannheim. 24/6. 1907.

12d. G. 22332. **Filterelement** zum Reinigen von Flüssigkeiten. Emilio Gobbi, Paris. 30/12. 1905.

12f. H. 38376. **Gefässe, Apparate und Elektroden,** Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen —. E. de Haën, Chemische Fabrik „List", Seelze b. Hannover. 25/7. 1906.

12o. F. 22812. **Organische Säuren** mit Schwefeldioxyd, Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Salze —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8/1. 1907.

12o. L. 22154. **Dimenthyldimethylenäther,** Verfahren zur Gewinnung von —. K. A. Lingner, Dresden. 5/2. 1906.

12o. S. 22741. **Isoborneol,** Verfahren zur Gewinnung von Estern des — aus Camphenen durch Erwärmen mit organischen Säuren in Gegenwart von Schwefelsäure. Dr. Alexis Alexander Shukoff, Petersburg. 5/5. 1906.

Klasse:

21f. P. 20157. **Glühfäden,** Verfahren zur Herstellung von — aus schwer schmelzbaren Metallen nach dem Pasteverfahren. Rudolf Pörscke und Dr. Arnold Rahtjen, Hamburg. 2/7. 1907.

22b. F. 22949. **Farbstoffe der Coeruleinreihe,** Verfahren zur Darstellung von grün färbenden —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/2. 1907.

30h. V. 7155. **Tetra- und Pentanitrocelluloselösung,** Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Erzeugung von Hochglanz, bestehend aus einer — Valentiner u. Schwarz, Leipzig-Plagwitz. 3/12. 1906.

30k. K. 30700. **Luft,** Vorrichtung zur Erzeugung ozonreicher — durch Bestrahlen ozonentwickelnder Stoffe. Hugo Krauß, Basel u. Adolf Dreiß, Stuttgart. 14/11. 1905.

78c. N. 8468. **Nitroglycerin,** Verfahren zur Fabrikation von —. Frederick Lewis Nathan, R. A. James Miln Thomson, William Rintoul u. Andrew Scott, Waltham Abbey. 25/5. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt" sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" sind an die Annoncen-Expedition von

Rudolf Mosse, Haasenstein & Vogler in Berlin W. 50, Prager-strasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Hermann Kobe & Co., Berlin N. 4,

Hessische Strasse 8, gegenüber dem I. Chem. Institut der Universität.

Fabrik, **Glasbläserei** und Lager

sämtlicher Apparate u. Gerätschaften für Chemie, Bakteriologie u. Mikroskopie.

Thermostaten — Wagen — Standgefässe.

Energiekühler Eig. D. R. G. M. 206 064 (u. a. im Gebrauch d. I. Chem. Instituts).

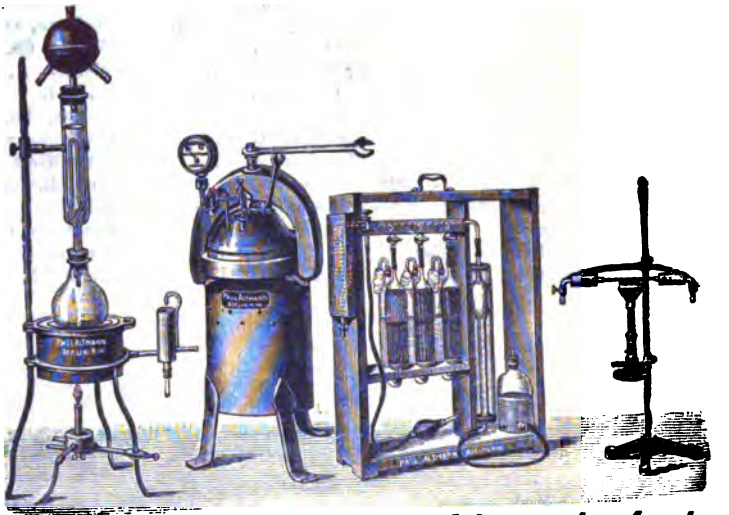
Vollständige Laboratorien-Einrichtungen.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

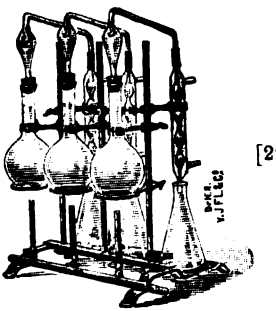
Dr. Hermann Rohrbeck

vorm. J. F. Luhme & Co.,

Berlin NW., Karlstr. 20 a.

Engros! Export!

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



[224]

Apparate
für Bodenuntersuchung — Gasanalyse
Elektrochemie — Milchuntersuchung
Autoklaven — Wasserstrahlgebläse
Gasolinapparate — Destillationsapp.
Brutschränke — Vorlesungsapparate.

Illustrierte Preisverzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G. M.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61,** Gitschinerstr. 14.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.

Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Das D. R. P. 157171.

„Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk unter Verwendung von Kontaktsubstanzen“ ist zu verkaufen oder im Lizenzwege an inländ. Fabrikanten zu vergeb. Anfrag. werd. weitergegeb. durch **Otto Siedentopf, Berlin SW. 68,** Friedrichstr. 208

Ich habe mich als Patentanwalt in Berlin niedergelassen. Bureau: Berlin SW. 61, Belle-Alliance-Platz 12.

[227] **Patentanwalt R. Heering.**

Wer ist Abnehmer

von größeren Mengen **Schwerspat,** roh oder gemahlen und zu welchen Preisen? Angebote unter **F. W. M. 133** an **Rudolf Mosse, Frankfurt a. M.** [29

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

TECHNICAL LABORATORY,
FEB - 5 1908

Nr. 2.
S. 85—188.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
15. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **I. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Göttingen. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Jackson (C. L.) u. Zanetti (J. E.), Extraktionsapp. 85.

Wendler, Revolverwage 85.

Schmidt (J.), Destillierapp. für Stickstoffbest. 85.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Molisch (H.), Molekularbewegung 86.

Thiel (A.) u. Roemer (H.), Verteilung einer Base zwischen zwei SS. 86.

Bogojawlensky (A.) u. Winogradow (N.), Schmelz- und Klärungskurven der fl. Krystalle 86.

Svedberg (The), Kolloide Lagg. 87. — Stabilität kolloider Lagg. 88.

Ostwald (Wo.), Einfluß von Elektrolyten auf die Temperaturkoagulation von Eiweißlagg. 89.

Lottermoser (A.), Hydrosol- und Hydrogelbildung 89.

Davis (O. Ch. M.), Adsorption von J durch Kohle 90.

Mc Bain (J. W.), Adsorptionsformeln 91.

Cohen (E.), Chattaway (F. D.) u. Tombrock (W.), Thermodynamik der Normalelemente 91.

Weigert (F.), Photochem. sensibilisierte Gasrkk.; Theorie der katalytischen Lichtwirkung 92.

Lüppo-Cramer, Das latente photograph. Bild als Kolloidverb. 93. — Oxyde als Gerbungamittel 93.

Gehrcke (E.) u. Reichenheim (O.), Fluoreszenzfarben des Glases unter Wrkg. von Kathodenstrahlen 94.

Goldstein (E.), Auftreten roten Phosphorescenzlichtes an Geißlerschen Röhren 95.

Trenkle (W.), Luminescenzerscheinungen an einer Varietät der Zinkblende 95. — Thermoluminescenz durch Radiumstrahlen beim Marmor und Apatit 95.

Winther (Chr.), Polarimetrische Unterss. 96. — Theorie der opt. Drehung 97.

Chardin (D.) u. Ssikorski, Opt. Drehungsvermögen und Konstitution 98.

Weber (A.), Unterer oder oberer Heizwert 98.
Konowalow (D.), Katalyt. Wrkgg. der SS. 98.
Scriba (F.), Entzündungstemperatur des CS_2 100.

Anorganische Chemie.

Haber (F.) u. Koenig (A.), Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen 100.
Prideaux (E. B. R.), Atomvolumen von Phosphor 101.
Steele (B. D.), Rk. zwischen J und Unterphosphoriger S. 101.
Neuberg (C.), Kolloidale u. gelatinöse Verbb. von Ca und Mg 102.
Tanatar (S.) u. Kurowski (E.), Salze des Be und Zr 102.
Cambi (L.), Roussinsche Salze 103.
Hahn (O.), Muttersubstanz des Ra 104.
Rümelin (G.), Periode der Radiumemanation 104.
Levin (M.), Radiumgehalt von Uranpräparaten 104.
Kablukow (L.), Wechselwirkungen zwischen Silbernitrat u. Halogensalzen des K 105.
Byk (A.), Absorption komplexer Kupferverbb. im Violett und Ultraviolett 105.
Gialdini (C.), Iridiumoxalate 107.
Puschin (N.), Potential u. Natur metallischer Legierungen 108.
Ssaposhnikow (A.) u. Kaniewski (J.), Härte und Mikrostruktur der Legierungen des Pb mit Sb 111.
Ssaposhnikow (A.) u. Ssacharow (M.), Härte und Mikrostruktur der Legierungen des Cd und Zn 111.
Konstantinow (N.), Legierungen des Co mit Cu 111.

Organische Chemie.

Tiffeneau (M.), Strukturelle Umlagerungen in der organ. Chemie 112.
Jaeger (F. M.), Konstitution u. Krystallform 114.
Mailhe (A.), Hydrogenation mittels fein zerteilter Metalle 114.
Ipatjew (W.) u. Sdzitowecki (W.), Katalyt. Isomerisation der Butylene 114.
Orlow (E.), Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd 114.
Prunier (G.), Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin 115.
Bewad (I.), Einw. von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine 115.
Abelmann (P.), Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Tiglinaldehyd 115.
Goldschmidt (H.) u. Ûdby (O.), Esterbildung 116.
Harries (C.) u. Tank (L.), Dest. des azelainsauren Ca 117.
Lefèvre (K. U.) u. Tollens (B.), Glucuronsäure 118.
Van Ekenstein (W. A.) u. Blanksma (J. J.), Zucker 119.
Diels (O.) und Ochs (F.), Bromierung des Urethans 120.
Baumhauer (H.), Doppelbrechung und Dispersion bei Platindoppelcyanüren 120.
Tafel (J.) u. Thompson (H. B.), Elektrolyt. Reduktion der Äthylbarbitursäuren 121.
Steudel (H.), B. von Pyrimidinderivv. aus Purinkörpern 122.
Willstätter (R.) u. Bruce (J.), Reduktion des Trimethylens 123.
Kishner (N.), Cyclobutanon 123.
Demjanow (N. J.), Ringerweiterung bei den cycl. Aminen mit der Seitenkette $CH_2 \cdot NH_2$.

Alkohol aus dem Amin $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ 123.
Demjanow (N. J.) und Fortunatow (K.), Trimethylenalkohol und -aldehyd 124.
Curtius (Th.) und Mayer (M.), Einw. von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin 125.
Colombano (A.), Esterifizierung der Azoderivv. der Oxysäuren mittels Dimethylsulfats 126.
Colombano (A.) und Leonardi (B.), Azoderivate des Guajacols 127.
Fischer (E.) und Schoeller (W.), Derivv. des l-Phenylalanins 128.
Daufresne (M.), Vork. von p-Methoxyzimtaldehyd im Estragonöl; Estragol 130.
Rupe (H.) u. Busolt (E.), β-Phenylzimtsäure 131.
Semmler (F. W.), Abtrennung des Camphers $C_{10}H_{16}O$ aus campherhaltigem Fenchon. Santen C_9H_{14} 131.
Houben (J.) und Doescher (H.), Hydropinencarbonsäurealdehyd 133.
Ramondt (A. S.), Kautschuk 133.
Mascarelli (L.), Diphenyljodoniumhydrat 133.
Tschitschibabin (A.), Phenylierte Derivv. des p,p-Ditolyls 134.
Jaeger (F. M.), Halogenderivv. des Benzophenons und des Di- und Triphenylmethans 134.
Schmidt (J.) u. Mezger (R.), 2,7-Dibromphenanthren und 2,7-Dibromphenanthrenchinon 134. — Hydrierung des Fluorens 135.
Rosenthaler (L.), Einteilung der Glucoside 136.
Brandel (I. W.), Pflanzenfarbstoffe 137.
Michaelis (A.) u. Mielecke (G.), Nitrosoverbb. der Pseudopyrine und 2-Alkylanilopyrine 137.
Moureu (Ch.) u. Valeur (A.), Spartein 139.
Fosse (R.), Einw. von Harnstoff etc. auf das Xanthydrol 139.
Hunter (A.), Verbb. der Protamine mit anderen Eiweißkörpern 140.

Physiologische Chemie.

Lidforss (B.), Wintergrüne Flora 140.
Bing (K.) u. Alexander (P.), Murac 141.
Molliard (M.), Einfluß der Konzentration von Zuckerlsgg. auf die Entwicklung der Stacheln bei Ulex europaeus 141.
Olivi (G.), Hypothermolysin 141.
Krimberg (R.), Carnitin 141.

Koch (W.), Schwefelverbb. des Nervensystems 142.
Steudel (H.), Guanylsäure aus der Pankreasdrüse 142.
Herlitzka (A.), Katalase u. Peroxydase 142.
de Rey-Pailhade (J.), Philothion 143.
Sörensen (S. P. L.), Fermentstudien 143.
London (E. S.) und Polowzowa (W. W.), Verdauungs- und Resorptionsvers. 144.
Burgassi (G.), Veränderung im Stoffwechsel durch Sr 145.
Abderhalden (E.) u. Bloch (B.), Eiweißstoffwechsel 145.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Staněk (V.) u. Mišković (O.), Betain als Stickstoffnährsubstanz 146.
Nikitinsky (J.), Anaerobe Bindung des H durch Mikroorganismen 146.
Stigell (R.), Einw. der Bakterien auf das Wärmeleitungsvermögen des Bodens 146.
Okasaki (K.), Aspergillusart 146.
Koestler (G.), Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Gärtätigkeit typischer Milchsäurebakterien 147.
Ballner (F.), Verhalten von Leuchtbakterien bei der Einw. von Agglutinationsserum etc. 148.
Buß (H.), Durch einen Micrococcus hervorgerufene Gelbbraunfärbung v. Hartkäse 148. — Erdbeergeruch erzeugende Bakterien 148.
Rasp (C.), Einw. der Seifen für sich und mit Phenol auf Bakterien 148.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

König (J.), Nahrungsmittelgesetzgebung 149.
Lucchini (V.), Mineralische Tafelwässer 149.
Matthes (H.), Nahrungs- und Genußmittel etc. der Hottentotten 149.
Burr (A.), Eselinmilch 151.
Proskauer (B.), Seligmann (E.) u. Croner (F.), Dänische Milch 151.
Seligmann (E.), Reduktasend. Kuhmilch 151.
Vandevelde (A. J. J.), Lösliche Fermente der Milch 152.
Marcas (L.), Wassergehalt der Kuhbutter 153.
Boekhout (F. W. J.) u. de Vries (J. J. O.), Edamer Käsereifung 153. — Käsefehler „kort" 153.
Lecomte (O.), Weine von Schiras 154.
Bertrand (G.) u. Mutermilch (W.), Färbung des Schwarzbrotes 154.

Pharmazeutische Chemie.

Rammstedt (O.), Wage oder Eintauchrefraktometer 154.
Lücker (E.), Apothekerwaren 155.
Sauer (M.), Aufbewahrung von Eau de Javelle 155.
Schmatolla (O.), Lenicet 155.
v. Hayek (H.), Zus. des Ichthyols 155.
Hartwich (C.), Semen Strophanti 156.

Mineralogische und geologische Chemie.

Becquerel (J.), Anomale Dispersion in Krystallen 156.
Samojlow (J.), Ganglagerstätten des Nagolnij Krjasch 156.
Wülfing (E. A.), Mineralpigmente 157.
Siedentopf (H.), Künstl. Dichroismus von blauem Steinsalz 158.
Bordas (F.), Einw. von Radiumbromür auf kostbare Tonerdegesteine 158.
Berthelot (D.), Färbung von Edelsteinen durch Radioaktivität 158.
Mügge (O.), Zersetzungsgeschwindigkeit des Quarzes gegenüber Flußsäure 159.
Lacroix (A.) u. de Schulten (A.), Mineral aus den Bleischlacken von Laurium 159.
Manasse (E.), Tetraedrit 160.
Fedorow (E.), Yttrocalcit 160.
Doelter (C.), FF. der Silicate 160.
Johnsen (A.), Natürliche und künstliche Gläser 161.
de Launay (L.), Kaoline 161.
Smirnow (W. P.), Grammatit 161.
Böckh (H.), Fichtelit 161.
Schmidt (C.), Vivianit 161.
Hubert (H.), Alkaligranitmassiv von Dahomey 161.
Duparc (L.), Uralitisation des Pyroxens 161.
Skeats (E. W.), Kalksteine gehobener Koralleninseln 162.
Stegl (K.), Fossile Brennmaterialien Italiens 162.
Dienert (F.) u. Bouquet (E.), Radioaktivität unterirdischer Quellen und ihre Hydrologie 163.
Cady (H. P.) u. Mc Farland (D. F.), Vork. von He in Naturgas 163.
Wimperis (H. E.), Temperatur der Meteoriten 163.
Tassin (W.), Mount Vernon-Meteorit 164.
Berwerth (F.), Künstl. Metabolit 164.
Deprat, Prodd. des Vulkans Monte Ferru 164.

Analytische Chemie.

Meillère (G.), Isolierung von Spuren in einem Salzgemisch enthaltener Mineralstoffe 165.
Mars (G.), Carbidbestimmungsapp. für Stahl und Eisen 165.
Parr (S. W.), Calorimeter 165.
Christensen (H. R.), Best. von Alkalicarbonaten im Erdboden 166.
Renk, Prüfung von Trinkwasser 167.
Pawlow (W.) u. Scheïn (S.), Einw. von J auf $AgNO_3$ 167.
Schoorl (N.), Mikrochem. Analyse 168.
Gregersen (J. P.), Alkalimetr. Phosphorsäurebest. 168.
Ketner (C. H.), Best. der Phosphorsäure in Thomasphosphatmehl 168.
Sanger (Ch. R.) u. Black (O. F.), Best. von As 169. — Best. von As im Harn 169.
Rosenthaler (L.), Best. des Mg 170.
Bloor (W. R.), Tonanalyse 170.
Milbauer (J.) u. Staněk (W.), Colorimetr. Studien über das Cu 170.
Milbauer (J.), Colorimetr. Vergleichung der Cu- u. Ni-Salzlsgg. Prüfung der Praseo-

u. Neodymsalze in Borax- u. Phosphorsalzperlen 171.
Ehrenfeld (R.), Volumetr. Best. des Bi 171.
Morgan (J. L. R.) u. Mc Whorter (J. E.), Best. von CO in Luft 171.
Graeger (F. W.), Clergetformel 172.
Lehmann (P.) u. Stadlinger (H.), Honigprüfung 172.
Lezé (R.), Best. des Fettes in entrahmter Milch 172.
Schoorl (N.) u. Con (F.), Best. der D. des Milchserums 172.
Sachs (O.), Analyse von Kernseifen 173.
Graefe (E.), Handelsstearine 173.
Hawk (P. B.), Digerieren von Harn bei der Best. von N 173.
Gudeman (E.), Löslichkeiten u. Extraktionswerte von Farbstoffen für Nahrungsmittel 174.
Van Rijn (W.), Morphin in Leichenteilen 174.
Roser (F.), Gerbstoffanalyse 174.
Earp (R. A.), Best. der in Äscher- u. Gerbebrühen gel. Hautsubstanz 174.
Kobert (K.), Phloroglucin-Salzsäurerk. 175.
Grimaldi (C.), Farbenrkk. der Harzessenz 175.
Budde (Th.), Wertbest. des vulkanisierten Kautschuks 175.
Axelrod (S.), Best. des Kautschukgehaltes in vulkanisierten Kautschukmischungen 176.
Höhn (J. B.), Handelsfaktisse 177.
Howard (Ch. D.), Analyse von Gefrorenem 177.
Collin (E.), Mikroskop. Unters. der Papiere 178.

Technische Chemie.

Vicarey (R. W.), Akkumulatoren und ihre Elektrolyten 178.
Widmaier (C.), Abwässerreinigung 179.
Havard (F. T.), Antimonindustrie 179.
Millberg (K.), Abröstung und Extraktion von kupferhaltigen Kiesabbränden 179.
v. Ehrenwerth (J.), Einheitliche Bezeichnung von Eisen und Stahl 179.
Seyffert (H.), Weich- und Brauwasser 180.
Main (H.), Wasserbest. in Zuckerfabrikprodd. 180.
Gabel (W.), Scheideschlammsorten 180.
Weisberg (J.), Alkalitätssteigerung bei mit Kohlensäure saturierten Säften 180.
Bury (E.), Verkokung der Kohle 180.
Neumann (B.), Chemie u. Archäologie 180.

Patente.

Eisenmann (R.), Tauchbad für Glühkörper 180*.
Gasspar-Unternehmung nach System Wouwermans, Halbmayr & Co., Bunsenbrenner 181*.
Lauffer (H.), Beseitigung der Kalisalzendlaugen 181*.
Deininger (A. E., geb. von Berg), Rektifizieren, insbesondere von Rohspiritus 181*.
Ponomarew (J.) u. Kreutzer (H.), App. zum Rektifizieren und Dephlegmieren von Spiritus etc. 181*. 182*.
Callenberg (E.), Entsäuern nitrierter Gewebe 182*.
Haase (M.), Alkalisuperoxydpatrone 182*. 183*.
Elhardt Söhne (A.), Beizen von Wolle etc. 183*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Haltbare konzentrierte Indigweißpräparate 183*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Färben von Gespinsten etc. aus Acetylcellulose mit Teerfarbstoffen 183*.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Haltbare Hydrosulfitpräparate 183*.
Le Maître (R. A.), Badjon (J. A.) und Bekaert (M. V. F.), Bindemittel aus KW-stoffen zur Herst. von Briketts 184*.
Dessauer Zucker-Raffinerie, Kühlung von krystallisierenden Laugen etc. 184*.
Lanza (M.), Trennung fester und fl., besonders emulgierter Teile 184*.
Macherski (T.) u. Koperski (E.), Klären und Entfärben von Fll. 184*.
Lingner (K. A.), Dimenthyldimethylenäther 184*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Gesättigte Fettsäuren und deren Ester 185*.
Riedel (J. D.), Eugenolester von o- und m-Aminobenzoesäure 185*.
Wörner (E.), Verbb. der Gallensäuren mit Eiweißkörpern 186*.
Hönnicke (G.), Beseitigung und Verwertung animalischer Abfälle 186*. 187*.
Elworthy (H. S.) u. Williamson (E. H.), Erzeugung eines an Methan reichen Gases 187*.

Bibliographie 187.

Namenregister.

Abderhalden, E. 145.
Abelmann, P. 115.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 183.
Alberda, W. 119.
Alexander, P. 141.
Axelrod, S. 176.
Badjon, J. A. 184.
Ballner, F. 148.
Baumhauer, H. 120.
Becquerel, J. 156.
Bekaert, M. V. F. 184.
Berthelot, D. 158.
Bertrand, G. 154.
Berwerth, F. 164.
Bewad, I. 115.
Bing, K. 141.
Black, O. F. 169.
Blanksma, J. J. 119.
Bloch, B. 145.
Bloor, W. R. 170.
Böckh, H. 161.
Boehringer, C. F. & Söhne 185.
Boekhout, F. W. J. 153.
Bogojawlensky, A. 86.
Bordas, F. 158.

Bouquet, E. 163.
Brandel, I. W. 137.
Bruce, J. 123.
Budde, Th. 175.
Burgassi, G. 145.
Burr, A. 151.
Bury, E. 180.
Busolt, E. 131.
Byk, A. 105.
Cady, H. P. 163.
Callenberg, E. 182.
Cambi, L. 103.
Chardin, D. 98.
Chattaway, F. D. 91.
Christensen, H. R. 166.
Cohen, E. 91.
Collin, E. 178.
Colombano, A. 126. 127.
Cos, F. 172.
Croner, F. 151.
Curtius, Th. 125.
Daufresne, M. 130.
Davis, O. Ch. M. 90.
Deininger, A. E. geb. von Berg 181.
Demjanow, N. J. 123. 124.
Deprat 164.
Dessauer Zucker-Raffinerie 184.
Diels, O. 120.
Dienert, F. 163.
Doelter, C. 160.
Doescher, H. 133.
Dupare, L. 161.
Earp, R. A. 174.
Ehrenfeld, R. 171.
v. Ehrenwerth, J. 179.
Eisenmann, R. 180.
Elhardt, A., Söhne 183.
Elworthy, H. S. 187.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 183.
Fedorow, E. 160.
Fischer, E. 128.
Fortunatow, K. 124.
Foss, R. 139.
Gabel, W. 180.
Gaspar-Unternehmung nach System Wouwermans, Halbmayr & Co., 181.
Gehrcke, E. 94.
Gesellschaft für chem. Industrie in Basel 183.
Gialdini, C. 107.
Goldschmidt, H. 116.
Goldstein, E. 95.
Graefe, E. 173.
Graeger, F. W. 172.
Gregersen, J. P. 168.
Grimaldi, C. 175.
Gudeman, E. 174.
Haase, M. 182. 183.
Haber, F. 100.
Hahn, O. 104.
Harries, C. 117.
Hartwich, C. 156.
Havard, F. T. 179.
Hawk, P. B. 173.
v. Hayek, H. 155.
Herlitzka, A. 142.
Höhn, J. B. 177.
Hönnicke, G. 186. 187.
Houben, J. 133.
Howard, Ch. D. 177.
Hubert, H. 161.
Hunter, A. 140.
Huß, H. 148.
Ipatjew, W. 114.
Jackson, C. L. 85.
Jaeger, F. M. 114. 134.
Johnsen, A. 161.
Kablukow, I. 105.
Kaniewski, J. 110.
Ketner, C. H. 168.
Kishner, N. 123.
Kobert, K. 175.
Koch, W. 142.
Koenig, A. 100.
König, J. 149.
Koestler, G. 147.
Konowalow, D. 98.
Konstantinow, N. 111.
Koperski, E. 184.
Krimberg, R. 141.
Kreutzer, H. 181. 182.
Kurowski, E. 102.
Lacroix, A. 159.
Lanza, M. 184.
Lauffer, H. 181.
de Launay, L. 161.
Le Maître, R. A. 184.
Lecomte, O. 154.
Lefèvre, K. U. 118.
Lehmann, P. 172.
Leonardi, B. 127.
Levin, M. 104.
Lezé, R. 172.
Lidforss, B. 140.
Lingner, K. A. 184.
London, E. S. 144.
Lottermoser, A. 89.
Lucchini, V. 149.
Lücker, E. 155.
Lüppo-Cramer 93.
Macherski, T. 184.
Mailhe, A. 114.
Main, H. 180.
Manasse, E. 160.
Marcas, L. 153.
Mars, G. 165.
Mascarelli, L. 133.
Matthes, H. 149.
Mayer, M. 125.
Mc Bain, J. W. 91.
Mc Farland, D. F. 163.
Mc Whorter, J. E. 171.
Meillère, G. 165.
Mezger, R. 134. 135.
Michaelis, A. 137.
Mielecke, G. 137.
Milbauer, J. 170. 171.
Millberg, K. 179.
Miškovský, O. 146.
Molisch, H. 86.
Molliard, M. 141.
Morgan, J. L. R. 171.
Moureu, Ch. 139.
Müggе, O. 159.
Mutermilch, W. 154.
Neumann, B. 180.
Neuberg, C. 102.
Nikitinsky, J. 146.
Ochs, F. 120.
Okasaki, K. 146.
Olivi, G. 141.
Orlow, E. 114.
Ostwald, Wo. 89.
Parr, S. W. 165.
Pawlow, W. 167.
Polowzowa, W. W. 144.
Ponomarew, J. 181. 182.
Prideaux, E. B. R. 101.
Proskauer, B. 151.
Prunier, G. 115.
Puschin, N. 108.
Rammstedt, O. 154.
Ramondt, A. S. 133.
Rasp, C. 148.
Reichenheim, O. 94.
Renk 167.
de Rey-Pailhade, J. 143.
Riedel, J. D. 185.
Roemer, H. 86.
Rosenthaler, L. 136. 170.
Roser, F. 174.
Rümelin, G. 104.
Rupe, H. 131.
Sachs, O. 173.
Samojlow, J. 156.
Sanger, Ch. R. 169.
Sauer, M. 155.
Schein, S. 167.
Schmatolla, O. 155.
Schmidt, C. 161.
Schmidt, J. 85. 134. 135.
Schoeller, W. 128.
Schoorl, N. 168. 172.
de Schulten, A. 159.
Scriba, F. 100.
Sdzitowecki, W. 114.
Seligmann, E. 151.
Semmler, F. W. 131.
Seyffert, H. 180.
Siedentopf, H. 158.
Skeats, E. W. 162.
Smirnow, W. P. 161.
Sörensen, S. P. L. 143.
Ssacharow, M. 111.
Ssaposhnikow, A. 110. 111.
Ssikorski 98.
Stadlinger, H. 172.
Staněk, V. 146.
Staněk, W. 170.
Steele, B. D. 101.
Stegl, K. 162.
Steudel, H. 122. 142.
Stigell, R. 146.
Svedberg, The 87. 88.
Tafel, J. 121.
Tanatar, S. 102.
Tank, L. 117.
Tassin, W. 164.
Thiel, A. 86.
Thompson, H. B. 121.
Tiffeneau, M. 112.
Tollens, B. 118.
Tombrock, W. 91.
Trenkle, W. 95.
Tschitschibabin, A. 134.
Údby, O. 116.
Valeur, A. 139.
Van Ekenstein 119.
Vandevelde, A. J. J. 152.
Van Rijn, W. 174.
de Vries, J. J. O. 153.
Vicarey, R. W. 178.
Weber, A. 98.
Weigert, F. 92.
Weisberg, J. 180.
Wendler 85.
Widmaier, C. 179.
Williamson, E. H. 187.
Willstätter, R. 123.
Wimperis, H. E. 163.
Winogradow, N. 86.
Winther, Ch. 96. 97.
Wörner, E. 186.
Wülfing, E. A. 157.
Zanetti, J. E. 85.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

23. Dezember 1907.

8k. P. 19091. **Schlichte**, Verfahren zur Herstellung einer — für Garne und andere Textilwaren aus Stärke und Chlor oder Hypochloriten. Louis Paechtner, London. 29/10. 1906.

12d. W. 25986. **Öl**, Verfahren zum Abscheiden von — aus mit diesen verunreinigten Flüssigkeiten, z. B. aus Kondenswasser. Julius Werremeier, Lengerich i. W. 5/7. 1906.

12i. B. 45088. **Zinkhydrosulfit**, Verfahren zur Darstellung von festem —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/1. 1907.

12i. F. 22424. **Wasserstoffsuperoxyd**, Verfahren zur Darstellung von —. C. A. F. Kahlbaum, Chemische Fabrik, Berlin. 20/10. 1906.

12k. P. 18998. **Ferrocyanverbindungen**, Verfahren zur Gewinnung löslicher — aus Gasreinigungsmasse oder anderen Ferrocyaneisenverbindungen in unlöslicher Form enthaltenden Massen durch Aufschließen mit Kalk. Camille Petri, Straßburg i. E. 4/10. 1906.

12n. B. 43998. **Bleioxyd**, Verfahren zum Aussüßen von — aus bleioxydhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten mittels Zucker. Jules Babé, Honfleur, Frankr., u. Wilhelm Witter, Hamburg. 8/9. 1906.

12n. M. 30489. **Zinnoxyd**, Verfahren zur Gewinnung von — Hermann Mühlinghaus, Wiesbaden und Fa. Th. Goldschmidt, Essen a. d. Ruhr. 28/8. 1906.

12o. C. 15314. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem —. Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, Berlin. 15/1. 1907.

12q. D. 16749. **Hydrazokörper**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —; Zus. z. Pat. 191116. Friedrich Darmstädter, Darmstadt. 16/2. 1906.

12q. F. 23742. **Oxyanthrarufin bez. Oxychrysazin**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. F. 21115. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/6. 1907.

12q. W. 24808. **Isovalerylsalicylsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Gustav Wendt, Steglitz. 25/11. 1905.

18a. D. 18586. **Briketts**, Verfahren zur Herstellung von geformten und gesinterten — aus einem Gemisch von Erz o. dgl., Sintermittel u. Melasse; Zus. z. Pat. 191020. Dr. Friedrich Wilhelm Dünkelberg, Wiesbaden. 27/5. 1907.

21b. Sch. 27061. **Elemente**, Verbundelektrode für regenerierbare galvanische —. Georges Schauli, London. 15/9. 1906.

22d. C. 15825. **Sulfinfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines echten olivegelben —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 17/1. 1907.

22e. C. 14855. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung roter —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 6/8. 1906.

22e. K. 33690. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. K. 33689. Kalle & Co, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 16/1. 1907.

22h. T. 11939. **Teer**, Verfahren zum Härten von —, Teerprodukten, Harzen und Harzprodukten. Heinrich Trillich, München. 25/8. 1907.

32b. C. 15871. **Verspiegeln**, Verfahren zum — durchsichtiger Gegenstände; Zus. z. Pat. 178520. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 18/7. 1907.

39b. I. 9391. **Massen**, Verfahren zur Herstellung plastischer — aus tierischen Abfällen. A. Gavan Inrig, Tottenham, u. Herbert Edward Mc. Krell, London. 18/9. 1906.

39b. T. 11016. **Sulfitcelluloseablaugen**, Verfahren, um die in den — enthaltenen festen organischen Bestandteile in Wasser schwerlöslich oder unlöslich zu machen. Dr. Ernst Trainer, Langen, Hessen. 19/2. 1906.

40a. R. 22275. **Zink**, Verfahren zum Auslaugen von — und anderen Metallen, wie Kupfer, Kadmium, Mangan, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon, Blei, Wismut und Zinn aus oxydischen oder gerösteten Erzen mittels Schwefelsäure und Ferrisulfats.

Klasse:

William George Rumbold und George Patchin, London. 6/2. 1906.

48a. Sch. 26071. **Metallniederschläge**, Verfahren zur Herstellung von ihrer Unterlage ablösbarer galvanischer —, Fabrik elektrischer Zünder, G. m. b. H., Cöln. 10/8. 1906.

48c. W. 23350. **Fluoraluminium**, Verfahren zum Emaillieren von Eisenwaren unter Verwendung von —. Reinhard F. Wagner, Halle a. S. 31/1. 1905.

57b. Sch. 26835. **Silberbilder**, Verfahren zur Wiederherstellung vergilbter photographischer — durch Behandlung derselben mit oxydierend und halogenisierend wirkenden Mitteln u. darauf folgendes Entwickeln; Zus. z. Anm. Sch. 23461. Hermann Schmelzer, Schöneberg-Berlin. 2/1. 1906.

61a. P. 18821. **Schwefeldioxyd**, Vorrichtung zum Löschen von Feuer in geschlossenen Räumen, insbesondere solchen, die der Aufbewahrung von feuergefährlicher Flüssigkeit, (z. B. Petroleum) dienen, unter Anwendung von flüssigem —. Dr. Gregor Pfeiffer, Bukarest. 18/8. 1906.

78c. W. 26735. **Pulver**, Verfahren zur Herstellung von rauchschwachem —. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Berlin. 22/11. 1906.

85b. G. 23810. **Wasser**, Verfahren zur Behandlung von — für häusliche und gewerbliche Zwecke. J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin. 25/10. 1906.

89k. F. 23119. **Stärke**, Verfahren zur Darstellung löslicher — mittels Säuren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5/3. 1907.

27. Dezember 1907.

4d. F. 24182. **Wasserstoff**, Verfahren und Einrichtung zur Sicherung der Zündfähigkeit des — bei Zündvorrichtungen für Wetterlampen; Zus. z. Anm. F. 22463. Heinrich Freise, Bochum. 16/9. 1907.

12a. H. 38342. **Rektifikations- und Destillationsapparat**. Gotthold Hildebrandt, Berlin. 20/7. 1906.

12d. W. 27188. **Filtrieren**, Verfahren zum — von Bier und anderen Flüssigkeiten. Dr. Hermann Wanderscheck, Rixdorf. 9/2. 1907.

12e. K. 33844. **Gase**, Vorrichtung zur Ausscheidung fester und flüssiger Verunreinigungen aus —. Gebr. Körting Akt.-Ges. 29/11. 1906.

12m. M. 29511. **Natriumaluminat**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Hans Müller, Leopoldshall b. Staßfurt. 2/4. 1906.

12o. G. 22988. **Methylencitronensäure**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. G. 22587. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld. 30/4. 1906.

12o. I. 9485. **Monohalogenessigester**, Verfahren zur Erzeugung von — aus Dihalogenvinyläther. Georges Imbert und Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 3/11. 1906.

21f. K. 31175. **Metalle**, Verfahren zur Erhöhung des Leitungswiderstandes von — insbesondere von Glühkörpern aus schwerschmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen; Zus. z. Pat. 192290. Dr. Hans Kuzel, Baden b. Wien. 19/1. 1906.

21f. T. 12107. **Glühfäden**, Herstellung von — aus schwerschmelzbarem Metalle. E. Goossens, Pope & Co., Venloo, Holland. 18/5. 1907.

21f. W. 25597. **Wolfram oder Wolframlegierungen**, Stromleitende Verbindung von Glühfäden elektrischer Glühlampen aus — mit den Stromleitungsdrähten und Verfahren zu deren Herstellung. Wolfram-Lampen Akt.-Ges., Augsburg. 20/4. 1906.

22a. F. 21948. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung roter bis violetter —; Zus. z. Pat. 90694. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 29/6. 1906.

22a. F. 23818. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines roten —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10/4. 1907.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. **Nr. 2.** **15. Januar.**

Apparate.

C. Loring Jackson u. **J. E. Zanetti**, *Ein Extraktionsapparat für kleine Mengen Material.* Der in Fig. 1 abgebildete *Extraktionsapp.* besteht aus einem mit einem Rückflußkühler verbundenen 250 ccm-Kolben (oder größer) u. einem weiten, beiderseits offenen Glasrohr, in dem das Material zwischen zwei Bäuschen Filtrierpapier gehalten wird. Besser ist es, das Rohr unten enger auszuziehen, so daß es eine perforierte Porzellanplatte zu halten vermag, die mit einer einzelnen Lage Filtrierpapier bedeckt wird. Das mit dem Material beschickte Rohr wird etwas geneigt gestellt und muß groß genug sein, um vom Boden des Kolbens bis nahesu zum oberen Ende des Halses zu reichen. Zwischen Rohr u. Kolbenhals muß genügend Raum sein, um den Dämpfen des Lösungsmittels freien Durchgang zu gestatten. Das zu extrahierende Gut muß sich oberhalb der Fl. im Kolben befinden, und zur Aufnahme der Fl. aus dem Kühler muß ein 1—3 cm langer Raum frei bleiben. Die Anordnung muß so getroffen sein, daß die Fl. das Rohr schnell durchfließt, aber der Raum über dem Filter nahesu mit Fl. gefüllt bleibt, was leicht geschehen kann. Sobald das Lösungsmittel in der richtigen Weise kocht, wirkt der App. automatisch.

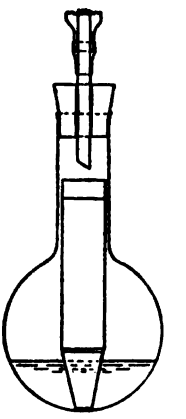


Fig. 1.

Vergleichende Versuche mit einem SOXHLETschen Extraktionsapparat haben ergeben, daß die Extraktion bei dem beschriebenen App. schneller, zuweilen doppelt so schnell verläuft. Vor einem SOXHLETschen bietet er die weiteren Vorteile, daß eine geringere Menge Lösungsmittel angewendet werden kann, daß er aus den in jedem Lab. vorhandenen Materialien leicht hergestellt werden kann, und daß er weniger zerbrechlich ist. Er eignet sich auch für die Extraktion mit hoch sd. Lösungsmitteln, bei denen ein SOXHLETscher App. nur schwer verwendet werden kann. (Amer. Chem. Journ. **38**. 461—64. Okt. [10/4.] 1907. Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Wendler, *Revolverwage.* Beschreibung einer gleicharmigen Wage, die gestattet, das Abwägen der zu den volumetrischen Verff. zur Best. des Fettgehaltes in Molkereiprodd. gebrauchten Mengen davon unbeschadet der Genauigkeit abzukürzen, indem bei gleichzeitigem Austarieren der benötigten Gefäße 6 Proben unmittelbar nacheinander abgewogen werden können. (Milch-Ztg. **36**. 557. 23/11. 1907. Leipzig. Lab. von Dr. N. GERBERs Co. m. b. H.) RÜHLE.

Josef Schmidt, *Ein neuer Destillierapparat für Stickstoffbestimmungen mit Luftkühlung.* Vf. beschreibt eine neue Ausführungsform des App. zur Best. des

Stickstoffs nach KJELDAHL für sechs Siedekolben zu je 1 l, bei welchem zum Zwecke des gleichzeitigen Heraushebens der Eintauchrohre aus den Vorlagen der ganze (mit Schirmen aus Asbestzement, sog. „Eternit"-Schiefer, zum Schutz gegen Luftzug umgebene) Brennertisch mit den Siedekolben emporgekurbelt werden kann. Die Überlaufrohre (75 cm lang von Knie zu Knie) ruhen auf Haltern, welche mittels sog. „Nüsse" die Enden der Eintauchrohre in eine Ebene einzustellen gestatten. Der App. erspart Zeit, erfordert geringere Geschicklichkeit als die früheren und wird von W. J. ROHRBECK Nachf., Wien I, Kärnthnerstraße Nr. 59, ausgeführt. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2027—28. 22/11. [4/9.] 1907. Wien. Hochschule f. Bodenkultur.) GROSCHUFF.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Molisch, *Über Brownsche Molekularbewegung.* Bei fein zerriebener Tusche oder besser dem Milchsaft von Euphorbia splendens kann man die Molekularbewegung schon mit bloßem Auge erkennen, wenn man das Präparat auf einen Objektträger bringt, das Sonnenlicht schief einfallen läßt und im durchfallenden Lichte beobachtet. Auch bei Gasen läßt sich bei geeigneter Beleuchtung die Molekularbewegung mit einem schwach vergrößernden Mikroskop wahrnehmen. (Einzelheiten s. im Original.) Die Vermutung SMOLUCHOWSKIS (Ann. der Physik [4] **21**. 756; C. **1907**. I. 203), daß auch in Gasen eine BROWNsche Molekularbewegung vorhanden ist, wird durch die Verss. EHRENHAFTS u. des Vfs. bestätigt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 582—84. 30/10. [17/9.*] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Thiel u. **H. Roemer**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren.* Es werden die nach dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichgewichte bei der Verteilung einer einwertigen Base zwischen beliebigen Mengen beliebiger einbasischer SS. gültigen Gleichungen abgeleitet. Die Ableitung geschieht ohne die üblichen Einschränkungen (schwache SS. in Ggw. ihrer Neutralsalze ungespalten, die Neutralsalze völlig gespalten), sondern nur unter der Voraussetzung der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes, u. für den speziellen Fall, daß die Dissoziationskonstanten der beiden entstehenden Neutralsalze praktisch gleich und die beiden SS. in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Sind die Konzentrationen, sowie die Konstanten der SS. und der Base gegeben, so lassen sich nach den abgeleiteten Gleichungen, (die aber zu kompliziert sind, um hier wiedergegeben zu werden), die Leitfähigkeiten der Gemische berechnen.

Als Beispiel wird eine Lsg. von je 1 Millimol *Monochloressigsäure* u. *Essigsäure* in 80 ccm W. gelöst, mit 0,1-n. *Natronlauge* titriert und immer nach Zusatz von je 1 ccm die Leitfähigkeit gemessen. Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Leitfähigkeiten ist vorzüglich. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 114—26. 29/10. [Ende Juli] 1907. Münster. Chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

A. Bogojawlensky u. **N. Winogradow**, *Über das Verhalten von Schmelz- und Klärungskurven der flüssigen Krystalle und ihrer Mischungen.* Es werden die vollständigen Schmelzkurven (krystallinisch-fest : krystallinisch-fl.) u. Klärungskurven (krystallinisch-fl. : amorph-fl.) für folgende Systeme aufgenommen: I. *p-Azoxyphenetol* + *p-Azophenetol.* Diese Substanzen sind isomorph, die Schmelzkurve und die Klärungskurve sind gerade Linien, deren Schnittpunkt einem Gemisch von etwa 80% p-Azoxyphenetol entspricht. Für reines *p-Azoxyphenetol* liegt der Klärungspunkt 167,5° wesentlich höher als der E. 136,9°; daher lassen sich die fl. Krystalle hier leicht beobachten. Für reines *p-Azophenetol* hingegen liegt der Klärungspunkt

155,0° unter dem E. 159,5°; die krystallinisch-fl. Modifikation ist hier eine „latente", die sich nur durch Unterkühlung in zugeschmolzenen Glasröhrchen beobachten läßt (cf. LEHMANN, Ann. der Physik [4] 21. 189; C. 1906. I. 1726).

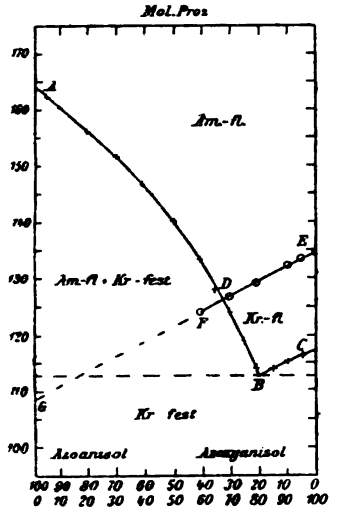


Fig. 2.

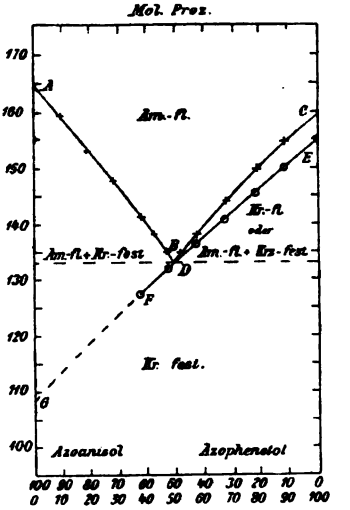


Fig. 3.

II. *p-Azoxyanisol* + *p-Asoanisol* (Fig. 2). Die FF. der Mischungen dieser Substanzen liegen auf der Kurve *ABC* mit dem eutektischen Punkt *B*. Die Klärungskurve *EG* läßt sich etwa bis *F* realisieren. *BCDE* ist das Gebiet der stabilen, *BDG* der labilen fl. Krystalle. Der Klärungspunkt des reinen *Azoxyanisols* liegt bei *E* 134,8°, also über dem F. *C* 117,4°. Für *Asoanisol* aber mit dem F. 164,6° läßt sich der Klärungspunkt *G* nicht realisieren, sondern nur durch Extrapolation zu 108° bestimmen; die krystallinisch-fl. Modifikation dieser Verb. würde sich also nur durch sehr starke Unterkühlung herstellen lassen.

p-Azophenetol + *p-Asoanisol*. Die Klärungskurve *EG* liegt völlig unterhalb der Schmelzkurve *ABC*, also ganz im Unterkühlungsgebiet (Fig. 3). Der Punkt *D* liegt der Schmelzkurve am nächsten, und bei dem entsprechenden Gemisch zeigt sich auch am leichtesten das Auftreten der fl. Krystalle, die sonst latent bleiben. — Durch den Nachweis der Existenz der fl. Krystalle im labilen Zustand unterhalb des F. der betreffenden Verb., u. wenn man annimmt, daß diese Erscheinung häufig ist, erklären sich viele der neueren Verss. von VORLÄNDER und GAHREN und von LEHMANN. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 433—40. 24/9. [Juni] 1907. Dorpat. Chem. Univ.-Lab.) BRILL.

The Svedberg, *Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen*. Vf. faßt seine bisherigen Arbeiten (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3617; 39. 1705; C. 1905. II. 1775; 1906. II. 82; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 161. 229 u. 257; C. 1907. I. 1088. 1089; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 29. 30. 34 u. 40; 3. Nr. 3; C. 1907. II. 1202. 1203. 1213; Ztschr. f. Elektrochem. 13. 853 u. 909; C. 1907. I. 148 u. 399; Ztschr. f. physik. Ch. 59. 451; C. 1907. II. 372; sowie nachfolgendes Ref.) über die Herst. kolloider Lagg., deren Stabilität und die in ihnen auftretenden Eigenbewegungen (BROWNsche Bewegung) eingehend zusammen. Aus-

führliche geschichtliche Übersichten und Literaturverzeichnisse sind beigefügt. Folgendes ist nachzutragen.

Mit *Natrium* und *Kalium* wurden auch kolloide Lsgg. in *Pentan* hergestellt. Die Farbe der Lsgg. stimmt mit den in Ä. fast völlig überein (Natriumkolloid rötlich purpurfarben, Kaliumkolloid bei —70° blau, bei höheren Temperaturen grünlich). — Bei dem Vers., kolloide Lsgg. in fl. N_2 herzustellen, stieß Vf. auf bedeutende Schwierigkeiten, infolge Hineindestillierens von O_2 aus der Luft. Bei diesen tiefen Temperaturen reagieren die *Alkalimetalle* auch mit reinem, fl. *Sauerstoff* nicht ohne weiteres; bei der Zerstäubung tritt jedoch infolge der bedeutenden lokalen Temperatursteigerung sofort Oxydation ein. — Kolloide Lsgg. von *Natrium* in fl. *Methan* sind ebenfalls rötlich, von *Kalium* bläulich. — Im Original photographisch wiedergegebene *Absorptionsspektra des kolloiden Natriums* (in Ä.) zeigten, daß tatsächlich selektive Absorption, besonders in Gelbgrün und Grün, stattfindet.

Von verschiedenen Seiten ist versucht worden, die BROWNsche Bewegung auf elektrische Kräfte zurückzuführen. Nach BURTON (Philos. Magazine [6] **13**. 472; C. **1906**. II. 1706) lassen sich die Hydrosole des Au und Ag durch Zusatz von Aluminiumsulfat elektrisch umladen. Vf. bestimmte deshalb die Wanderungsgeschwindigkeit von Silberhydrosol bei bestimmten Zusätzen von Aluminiumsulfat unter dem Einfluß eines bekannten Potentialgefälles direkt ultramikroskopisch, sowie die Amplitudewerte im isoelektrischen Punkt, und findet, daß die Eigenbewegung auch im isoelektrischen Punkt von der Wanderungsgeschwindigkeit völlig unbeeinflußt bleibt. Die Eigenbewegungen können daher nicht von elektrischen Kräften verursacht sein. Die *lineare Größe der Silberhydrosolteilchen* berechnete Vf. nach der Methode von ZSIGMONDY (Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905) zu 30—80 $\mu\mu$.

Zum Schluß zeigt Vf., daß die von ihm gefundenen Amplitudewerte mit der molekularkinetischen Auffassung (cf. EINSTEIN, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 41; C. **1907**. I. 1090; ferner M. VON SMOLUCHOWSKI, Ann. der Physik [4] **21**. 756) in Übereinstimmung sind. (Nova acta reglae societatis scientientiarum upsaliensis [4] **2**. Nr. 1. Sep. 1—160. 5/12. [19/9.*] 1907. Upsala. Chem. Inst.) GROSCHUFF.

The Svedberg, *Zur Kenntnis der Stabilität kolloider Lösungen. II.* (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 161; C. **1907**. I. 1088; ferner siehe vorsteh. Ref.). Weitere Unterss. über das Verhalten schwach ionisierender Fll. bestätigten dem Vf. die Ansicht, daß die Koagulationserscheinungen auch noch von anderen Faktoren als von den in der Theorie von BILLITZER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 225; C. **1907**. I. 1088) berücksichtigten (Ionen, Gravitationskräfte) wesentlich abhängig sind. Zu besonders deutlichem Ausdruck gelangen diese Faktoren, wenn man die Wrkg. der Ionen möglichst gering macht, d. h. wenn 1. das Medium ein möglichst geringes Ionisationsvermögen besitzt, und 2. die kolloide Substanz einen möglichst kleinen Lösungsdruck besitzt (beide sollen überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglichst wenig reaktionsfähig sein). Wenn diese Bedingungen erfüllt sind (z. B. *kolloide*, durch elektrische Zerstäubung bei niedriger Temperatur hergestellte *Lösungen von Platin in Äthyläther;* in sehr reinem Ä. sogar bei —80° instabil), bestehen folgende Gesetzmäßigkeiten:

Es existieren hinsichtlich der Temperatur wohldefinierte „kritische Punkte" (scharfe Koagulationspunkte). Ein kleiner Zusatz eines (nicht kolloiden) Fremdstoffes verschiebt den kritischen Punkt immer nach oben. Die „kritischen Kurven" (Kurven der Beziehung zwischen Temperatur der Koagulation u. Zusatzkonzentration) haben einen zur negativen Temperaturachse asymptotischen Verlauf, d. h. eine kolloide Lsg. von fraglichem Typus ist in dem reinen Lösungsmittel nicht existenzfähig.

Bestst. an anderen Metallen (*Gold*, *Silber*, *Kupfer*, *Eisen*, *Zink*, *Magnesium*, *Calcium*) und in anderen Lösungsmitteln (*Äthylalkohol*) zeigten, daß diese Gesetz-

mäßigkeiten im allgemeinen nicht mehr zu erkennen sind, wenn den Bedingungen 1. und 2. nicht genügt wird. Das Gesetz der kleinen Zusätze gilt nur bei den Edelmetallen. Mit zunehmendem Lösungsdruck des Metalles verliert der kritische Punkt an Schärfe bis zum vollständigen Verschwinden bei den positiven Metallen. Mit dem Ansteigen des Ionisationsvermögens des Lösungsmittels verschwinden die kritischen Punkte, und die bekannten charakteristischen Wrkgg. der Ionen kleiner Zusätze kommen wieder zum Vorschein.

Bei der Temperaturkoagulation der Eiweißlsgg. (siehe nachstehendes Ref. von OSTWALD) finden sich deutliche Analogien zu den hier beobachteten Erscheinungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 142—49. Novbr. [Okt.] 1907. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Temperaturkoagulation von Eiweißlösungen.* Vf. zeigt eingehend unter Benutzung der Zahlen von BONAMARTINI (Gaz. chim. ital. **37**. II. 290; C. **1907**. II. 1641), sowie von PAULI (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 53; C. **1907**. II. 876), daß die Abhängigkeit der Koagulationstemperatur verschieden konz. Eiweißlsgg. von der Konzentration einiger zugesetzter Salze [NaCl, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, KCl, KNO_3] sich mit großer Genauigkeit durch die Gleichung: $^1/_t = Kc^m$ darstellen läßt (t Koagulationstemperatur, c Salzkonzentration, K und m Konstanten) bei Änderung der Koagulationstemperatur bis 16° und einer Salzkonzentration von 1—20%. m schwankt zwischen 0,08 und 0,21. Die Gültigkeit der Exponentialformel ist unabhängig vom Ausgangspunkt der Temperaturskala.

Die außerordentliche Ähnlichkeit der gefundenen mathematischen Beziehung mit der allgemeinen Adsorptionsgleichung läßt einen Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Temperaturkoagulation von Eiweißlsgg. in Ggw. von Elektrolyten u. den Adsorptionserscheinungen in Lsgg. vermuten. Vf. diskutiert weiterhin die von FREUNDLICH (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 321; C. **1907**. II. 201) versuchte theoretische Verknüpfung der Koagulationserscheinungen mit dem Begriff der Ionenadsorption. Infolge mangelnder Unterss. gelingt einstweilen eine klare und einfache Verknüpfung beider Gruppen von Vorgängen noch nicht. Bezüglich der Einzelheiten muß deshalb auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **2**. 108—13. Okt. 138—42. Nov. 1907.) GROSCHUFF.

A. Lottermoser, *Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges. I.* Vf. verwahrt sich dagegen, daß DUCLAUX in seiner Zusammenfassung der neueren *Kolloidarbeiten* (Journ. de Chim. physique **5**. 29; C. **1907**. I. 1300) die Arbeiten der deutschen und englischen Forscher nicht erwähnt. Schon vor DUCLAUX haben JORDIS u. später LOTTERMOSER auf den Zusammenhang von Gelbildung und Ionenrkk. hingewiesen und hydrosolbildende u. gelbildende Ionen unterschieden. Die Behauptung DUCLAUX', daß durch Vermehrung der hydrosolbildenden Ionen („partie active" DUCLAUX) das Hydrosol immer beständiger wird und immer größere Elektrolytmengen zur Fällung bedarf, mag für die von ihm untersuchten Substanzen u. Konzentrationen richtig sein, gilt aber nicht allgemein. Vf. hat früher beobachtet u. durch neue Verss., die demnächst ausführlich publiziert werden sollen, bestätigt, daß für *Silbersalzhydrosole* mit zunehmender Konzentration des hydrosolbildenden Ions (z. B. OH' oder J_3') zunehmende Stabilisierung des Hydrosols erfolgt, aber nur bis zu einem Maximum; bei weiterer Konzentrationssteigerung nimmt die Hydrosolbildung ab. Wahrscheinlich setzt sich die Wrkg. eines Elektrolyten aus den entgegengesetzt gerichteten Wrkgg. seiner Ionen zusammen.

Die Peptisierung der anorganischen Gele besteht nur in der Wiederzuführung,

die Anätzung von Gelen in der Erzeugung des für die Hydrosolbildung nötigen Ions. Für die Peptisierungserscheinungen gilt folgende allgemeine Regel: Wenn die Stoffe sich schon in äußerst fein verteiltem Zustande befinden, so kann man sie durch Zusatz eines ihrer Ionen in höherer Konzentration, als es der betreffende Stoff in W. zu liefern vermag, in das Hydrosol verwandeln. Allerdings ist auch noch die Adsorptionsfähigkeit des Gels zu berücksichtigen.

DUCLAUX filtriert Hydrosole durch halbdurchlässige Kollodiummembranen und mißt den osmotischen Druck der zurückbleibenden gegen die filtrierte Fl. Vf. ist aber der Ansicht, daß dieser osmotische Druck durchaus nicht dem kolloidalen Stoff zuzuschreiben ist, (eine Trennung von Micellen u. intermicellarer Fl. ist nach dieser Methode nicht möglich), vielmehr erklären sich die beobachteten osmotischen Drucke dadurch, daß infolge der Einw. des Kollodiums die filtrierte Fl. elektrolytärmer wird.

Um festzustellen, ob dem Kolloid ohne begleitenden Elektrolyten eine Leitfähigkeit zukommt, hat Vf. die Leitfähigkeit von Silberhalogenidhydrosol verglichen mit der einer Elektrolytlsg. gleicher Konzentration ohne Kolloid. Aus den übereinstimmenden Verss. scheint hervorzugehen, daß das Kolloid selbst keinen Anteil an der Leitfähigkeit des Hydrosols hat. Um ferner zu konstatieren, ob sich die Leitfähigkeit der Fl. ändert, wenn das Hydrosol ohne Hinzutritt eines Elektrolyten koaguliert, hat Vf. vor und nach dem Ausfrieren des Hydrosols dessen Leitfähigkeit gemessen. Meist ergab sich zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit nach dem Ausfrieren, deren Größe aber mit fortschreitender Dialyse immer mehr abnimmt, schließlich (besonders rasch bei *Ferrioxydhydrosol*) in eine bedeutende Zunahme der Leitfähigkeit übergeht. Offenbar erfolgen auch durch bloße Koagulierung eines Hydrosols (ohne Elektrolytzusatz) wesentliche Änderungen der Dissoziationsverhältnisse. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 451—63. 24/9. [29/8.] 1907. Dresden. Techn. Hochschule.) BRILL.

Oliver Charles Minty Davis, *Die Adsorption von Jod durch Kohle.* Über die Ursache der Adsorption stehen sich die Theorien von TRAVERS (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 9; C. **1906**. II. 655) und FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 385; C. **1907**. I. 441) gegenüber. Nach TRAVERS besteht die Adsorption in der B. einer festen Lsg. im Innern des festen Stoffes, nach FREUNDLICH dagegen in einer Kondensation an der Oberfläche. Die vorliegende Unters. zeigt, daß für die Adsorption des *Jods* durch *Kohle* beide Ursachen maßgebend sind. Zu den Verss. wurde Kohle verschiedener Herkunft und Beschaffenheit mit Lsgg. von Jod in *Toluol*, *Alkohol*, *Äthylacetat*, *Benzol* und *Chloroform* geschüttelt. In Übereinstimmung mit FREUNDLICH ergab sich, daß schon nach kurzer Versuchsdauer von beiden Seiten ein Gleichgewicht erreicht wird, das nur durch Oberflächenadsorption erklärt werden kann. Wurden die Versuche jedoch Wochen und Monate hindurch fortgesetzt, so verschob sich dieses Gleichgewicht zugunsten fortschreitender Adsorption, weil offenbar eine langsame Diffusion des Jods in den festen Stoff hinein eintritt. Für das anfänglich erreichte Gleichgewicht wurde die bekannte Exponentialformel bestätigt, doch üben die verschiedenen Kohlesorten (Zucker-, Tier- und Cocosnußkohle) einen spezifisch verschieden Einfluß aus, der nicht durch ihre Oberflächengröße allein, wie FREUNDLICH es annimmt, erklärt werden kann. In Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen Gase besitzt die Cocosnußkohle das geringste Adsorptionsvermögen. Ist x/m die pro Gramm Kohle adsorbierte Menge Jod, so gilt für jede Kohle die Gleichung $x/m = \beta c^{1/p}$, wenn c die Konzentration des Jods in der Lsg. ist. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Kohlensorte und des Lösungsmittels auf den Wert von p. Mit Cocosnußkohle war die Adsorption für die Ausrechnung zu klein.

Lösungsmittel:	Tierkohle:	Zuckerkohle:
Alkohol	3,09	2,40
Toluol	3,26	2,48
Äthylacetat	3,26	2,87
Benzol	3,22	2,49
Chloroform	2,98	5,13

(Journ. Chem. Soc. London **91**. 1666—83. Oktober 1907. University College. Bristol.) SACKUR.

James W. Mc Bain, *Adsorptionsformeln.* Zur Darst. der Adsorption werden im wesentlichen 2 Formeln benutzt, die Exponentialformel (vgl. vorsteh. Ref.) und eine Formel nach FREUNDLICH u. LOSEV (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 284; C. **1907**. II. 274) $\lambda = \frac{v}{m} 1n \frac{a}{a-x} = \alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{n}}$. x ist der adsorbierte Betrag, a die Gesamtmenge des zu adsorbierenden Stoffes, v das Volumen der Lsg., λ, α, n sind Konstanten. Der Vf. zeigt durch eine mathematische Betrachtung an der Hand der graphischen Darst., daß die beiden Formeln keineswegs gleichbedeutend sind, und daß die letztere weder zweckmäßig ist noch sich den experimentellen Beobachtungen gut anschließt. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1683—87. Oktober 1907. University College. Bristol.) SACKUR.

Ernst Cohen, F. D. Chattaway u. **W. Tombrock**, *Zur Thermodynamik der Normalelemente. Dritte Mitteilung* (cf. Ztschr. f. physik. Ch. **34**. 62 u. 612; C. **1900**. II. 307 u. 803). Es wird untersucht, ob die HELMHOLTZsche Gleichung $E_e = \frac{E_e}{n\varepsilon} + T\frac{dE}{dT}$ für das *Daniellelement* gilt. Da dieses Element in seiner gewöhnlichen Form wegen der Inkonstanz der Kupferelektrode für Präzisionsmessungen ungeeignet ist, ersetzen Vff. das Zn u. das Cu durch die entsprechenden Amalgame. In der Form: 10%ig. Zinkamalgam | gesättigte Lsg. von $ZnSO_4 \cdot 7$ aq | gesättigte Lsg. von $CuSO_4 \cdot 5$ aq | 12%iges Kupferamalgam, sind die Daniellketten bei gegebener Temperatur völlig konstant.

Die chemische Energie (des umkehrbaren Teils) dieser Kette berechnet sich aus den thermochem. Daten u. den Löslichkeiten von $ZnSO_4$ u. $CuSO_4$ zu E_e 55189 g-Calorien. Dabei ist berücksichtigt, daß die *Amalgamierungswärme* des Zn Null ist und die Amalgamierungswärme des Cu (von den Vff. aus der Änderung der EMK. der Kette Cu | verd. $CuSO_4$-Lsg. | Kupferamalgam zwischen 0° und 25° bestimmt) 825 g-Calorien beträgt.

Experimentell ergibt die direkte Messung der Kette für die EMK. bei 0,1° 1,0933 Volt, bei 15° 1,0860 Volt, bei 25° 1,0801 Volt. Um daraus E_e, die EMK. der Kette, sofern sie von den Vorgängen an den Elektroden herrührt, also des reversiblen Teils der Kette, zu bestimmen, ist die Kenntnis des Flüssigkeitspotentials π zwischen den gesättigten Lsgg. von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ nötig. π läßt sich nicht direkt bestimmen, aber es ist gleich der EMK. einer Konzentrationskette: Zn | gesättigte $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$-Lsg. | $ZnSO_4$-Lsg. von der Konzentration x | Zn, (worin x die Konzentration einer $ZnSO_4$-Lsg. ist, die der einer bei t° an $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ gesättigten Lsg. äquivalent ist), und diese EMK. läßt sich mit Hilfe des von COHEN und TOMBROCK (Ztschr. f. Elektroch. **13**. 612; C. **1907**. II. 1296) angegebenen Kunstgriffs ermitteln. Aus den elektrischen Messungen ergibt sich dann mittels der HELMHOLTZschen Gleichung die chemische Energie des Daniellelements in der abgeänderten Form E_e 56089 g-Calorien. Dieser Wert stimmt mit dem thermochemisch berechneten sehr gut überein: die HELMHOLTZsche Gleichung ist also auch hier streng gültig.

Die erhaltenen Werte für die EMK. des Daniellelements werden noch folgendermaßen kontrolliert: Subtrahiert man von dieser EMK. diejenige einer Kette vom Schema: $Hg + Hg_2SO_4$ | gesättigte $ZnSO_4$-Lsg. | gesättigte $CuSO_4$-Lsg. | $Hg + Hg_2SO_4$, so muß der Rest gleich sein dem Unterschied zwischen der EMK. eines Clarkelementes (Zn | $ZnSO_4$-Lsg. | $Hg + Hg_2SO_4$) u. der eines *Kupfersulfatnormalelementes* nach Mc Intosh (Cu | gesättigte $CuSO_4 \cdot 5$ aq.-Lsg. | $Hg + Hg_2SO_4$). Diese Überprüfung ergibt vorzügliche Übereinstimmung. Allerdings ist das von Mc Intosh (Journ. of Physical Chem. **2**. 185; C. **98**. II. 162) vorgeschlagene Normalelement nur dann annähernd konstant, wenn die Kupferanoden vorher in einer angesäuerten $CuSO_4$-Lsg. mit hoher Stromdichte verkupfert werden. Die EMK. ist bei 15° 0,3534 Volt. Für die thermodynamischen Berechnungen war es nötig, die *Löslichkeit von Kupfersulfat* zu bestimmen. Es sind l. bei 0° 14,15, bei 15° 19,25, bei 25° 22,29 g $CuSO_4$ in 100 g W. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 706—27. 8/10. [Juni] 1907. Utrecht. Van't Hoff-Lab.) Brill.

Fritz Wolgert, *Über chemische Lichtwirkungen. II. Photochemisch sensibilisierte Gasreaktionen und eine Theorie der katalytischen Lichtwirkung.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **24**. 55; C. **1907**. II. 1737.) In der ersten Abhandlung ist bewiesen worden, daß das Licht auf die B. und Zers. des Phosgens in gleicher Weise katalytisch wirkt, und daß das Gleichgewicht durch Bestrahlung nicht verschoben wird. Da aber eine photochemische Wirkung immer mit einer Absorption von Licht verbunden sein muß, und von den Gasen, CO, Cl_2 und $COCl_2$, wie besondere Verss. zeigten, nur das Chlor ein Absorptionsvermögen für sichtbares Licht besitzt, so muß man eine katalytische Wirkung des bestrahlten Chlors auch für die Kohlenoxychloridzersetzung annehmen. Der Vf. stellt daher die Hypothese auf, daß sich durch die Bestrahlung im gasförmigen Chlor „Reaktionskerne" bilden, die wie ein heterogener Katalysator die Zers. des $COCl_2$ beschleunigen. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst kann dann im Sinne der Theorie von Nernst (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 52; C. **1904**. I. 853) als die Geschwindigkeit der Diffusion zum Katalysator hier aufgefaßt werden. Hierfür spricht auch der geringe Temperaturunterschied aller photochemischen Reaktionen.

Über die Natur dieser Reaktionskerne, die mit den Gasionen Ähnlichkeit haben mögen, kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden; doch gelang es, ihr Vorhandensein in mit sichtbarem Licht bestrahltem Chlor durch folgende Tatsachen wahrscheinlich zu machen. Erstens nämlich gibt bestrahltes Chlor ebenso wie ionisiertes das Dampfstrahlphänomen, welches mit der Lenardschen Versuchsanordnung nachgewiesen wurde (Ann. der Physik [4] **1**. 491). Zweitens vermag bestrahltes Chlor eine Anzahl von Gasreaktionen zu beschleunigen, die sonst infolge einer mangelnden Lichtabsorption photochemisch unempfindlich sind. Chlor wirkt also auf solche Systeme wie ein Sensibilisator für sichtbares Licht. Diese Rkk. sind: Vereinigung von *Wasserstoff* u. *Sauerstoff* zu W., von *Schwefeldioxyd* u. *Sauerstoff* zu Schwefeltrioxyd, die Zers. von *Ozon*, die B. von *Ammoniak* aus den Elementen und der Deaconsche Chlorprozeß. Alle diese Rkk. werden bei Anwesenheit von Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur durch sichtbares Licht zu einem merklichen Betrage eingeleitet. Die Anordnungen der einzelnen Verss. und die analytischen Methoden zum Nachweis der entstandenen Stoffe können im Referat nicht kurz wiedergegeben werden. Es ist wahrscheinlich, daß auch in Fll. und festen Systemen die photochemische Beschleunigung auf die B. solcher heterogener Reaktionskerne zurückzuführen ist, besonders da die Sensibilisierung im allgemeinen auch nach Aussetzen der Bestrahlung eine gewisse Zeit anhält. Die Beständigkeit der Reaktionskerne scheint in Beziehung zur inneren Reibung des Mediums

zu stehen. Am größten ist sie in der Gelatineschicht der photographischen Platte, am kleinsten im Gasraume. (Ann. der Physik [4] **24**. 243—66. 12/11. [15/8.] 1907.) SACKUR.

Lüppo-Cramer, *Das latente photographische Bild als Kolloidverbindung.* (cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 227 u. 353; C. **1907**. I. 1098; II. 413.) Die von CAREY LEA (Photograph. Korrespondenz **1887**. 287. 344. 371) u. LUDWIG GÜNTHER (Abhandl. der Naturhist. Gesellschaft, Nürnberg **15**. 26. [1904]) gemachte Beobachtung, daß metallisches Silber sich mit Halogensilber ohne erhebliche Energiezufuhr verbinden kann, veranlaßte Vf., die Bedingungen für die Rk. zu untersuchen. Mischt man Lösungen von *kolloidem Silber* und *Chlorsilber-*, bezw. *Bromsilber*, so tritt ein Farbumschlag erst beim Ausflocken ein. HNO_3 löst aus dem Nd. das überschüssige Ag und läßt ein intensiv rotviolettes, gegen konz. HNO_3 widerstandsfähiges *Photohaloid* zurück; solange die Lsgg. noch nicht direkt ausgeflockt sind, löst HNO_3 noch das ganze Ag unter Zurücklassen von reinem AgBr, bezw. AgCl, in Analogie mit dem früheren Befunde des Vf. (Photograph. Korrespondenz **1906**. 28) bei dem durch Belichtung auf Gelatineschichten erzeugten *Photobromid*, das erst nach Erreichung einer bestimmten Korngröße gegen Oxydationsmittel widerstandsfähig wird. Das *Photochlorid* entsteht leichter als das Bromid, da AgCl leichter freiwillig ausflockt; auch ist das Photochlorid schon bei erheblich geringerer Korngröße gegen Oxydationsmittel widerstandsfähig. Die Photohaloide bilden sich nur, solange das Ag noch grauschwarz (kolloid) ist, z. B. auch noch nach völligem Ausflocken der LEAschen Dextrinmischung mit H_2SO_4, dagegen nicht mehr, wenn es hellgrau (z. B. durch Kochen) geworden ist. Der Vorgang der B. der Photohaloide zeigt große Analogien mit den von ZSIGMONDY (Zur Kenntnis der Kolloide, Jena 1905) u. BILTZ (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1904**. 1; **1905**. 46; C. **1904**. I. 1039; **1905**. II. 524) studierten Färbevorgängen. Der „Farbstoff" Silber erscheint ganz wie ein „optischer Sensibilisator". Von LEA ist die Annahme gemacht worden, daß sich dabei ein in HNO_3 l. Subhaloid, Ag_2Cl oder Ag_2Br, bilde; nach Verss. von GÜNTHER, sowie des Vf. entsteht beim Bromieren oder Chlorieren von kolloidem Silber kein derartiges Subhaloid, sondern nur normales Silberhaloid, welches sich mit einem geringen Teil des überschüssigen Silbers zu Photohaloid anfärbt, während der Rest des Silbers (über 2 Mol.-%) hinaus) einfach als Ag beigemengt ist.

Vf. findet, daß unter (5%ig.) Nitritlsg. bis zur intensiven Färbung belichtete Platten mit kolloider AgBr-Gelatine durch 2%ig. Chromsäure, HNO_3 etc. momentan ausgebleicht werden, nach dem Kochen mit verd. H_2SO_4 aber gegen h. konz. HNO_3 völlig widerstandsfähig sind. Das belichtete AgBr verhält sich also ebenso wie das ohne Licht aus AgBr und Ag hergestellte Prod. vor und nach dem Ausflocken durch Elektrolyte.

Auch bei den übrigen Verss. von LEA ist, wie Vf. eingehend erörtert, die Annahme von Subhaloid statt Silber unnötig. Die *Anfärbung des Chlorsilbers mit anderen Metallchloriden*, besonders mit *Eisenchlorid* wird nicht durch diese Chloride veranlaßt, sondern durch das infolge Hydrolyse sich bildende Oxydhydrosol. Das Anfärben des AgCl mit Eisenchlorid oder *Eisenalaun* ist intensiver in verd. Lsg. und bei Verwendung von NaCl statt HCl zum Ausflocken. AgCl u. AgBr werden ferner durch *kolloides Gold* angefärbt (die rote Mischung der Hydrosole wird durch h. H_2SO_4 graublau gefällt). Diese Adsorptionsverb. ist in verd. h. Königswasser (3 Vol. konz. HCl + 1 Vol. konz. HNO_3 + 6 Vol. W.) unl. (die Farbe wird graugrün), während gefälltes kolloides Au sich bei 70—80° glatt darin löst. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 103—8. Okt. 135—38. Nov. 1907. Frankfurt a/M. Wissensch. Lab. der Trockenplattenfabrik Dr. C. SCHLEUSSNER.) GROSCHUFF.

Lüppo-Cramer, *Über einige Oxyde als Gerbungsmittel* (s. vorst. Ref.). Vf.

fand früher (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 353; C. 1907. II. 413), daß Gelatine l. Silbersalze ohne Gerbung absorbiert; da kolloides Silberoxyd typische Gerbwrkgg. ausübt (cf. Vf., EDERs Jahrbuch für Photographie 1903. 39), ist die hydrolytische Spaltung des Ag-Salzes offenbar nicht weitgehend genug. Ein gewisser Überschuß von l. Ag-Salz spielt bei der *Gerbung der Gelatine durch Silberoxydhydrosol* dieselbe Rolle, wie bei der früher geschilderten festen Vereinigung der Gelatine mit Oxydhydrosolen von Fe, Al, Cr etc.

Ein viel stärkeres Gerbungsmittel ist *Silbersuperoxyd* (aus Silbernitrat und Ammoniumpersulfat; die Reihenfolge der Einw. dieser beiden Stoffe ist gleichgültig). Die Silbersuperoxydverb. der *Gelatine* ist in siedendem W. unl. und wird durch Natronlauge, NH_3, Thiosulfat, H_2SO_4 (10%ige Lagg.) nicht beeinflußt. Erst Erwärmen mit starken SS. zerstört sie. Metolsodaentwickler dunkelt die gelbe Färbung, reduziert aber das Superoxyd nur teilweise zu Ag und hebt die Gerbung nicht auf. Mit Ammoniumsulfat entsilberte photographische Negative verhalten sich ebenso; das im Negativ zurückbleibende Photobromid spielt bei der Gerbung keine Rolle, da man es durch 10%ig. KCN-Lsg. zerstören kann, ohne die Gerbung aufzuheben. — Silbersuperoxyd koaguliert selbst konz. Lsg. von *Gummi arabicum*.

Auch *Quecksilber-* u. *Kupferoxyd* gerben Gelatine bis zur Unlöslichkeit. HgO-Gelatine zeigt besonders große Härtung und färbt sich ebenso wie Ag_2O-Gelatine durch Erwärmen in W. intensiv weiß. CuO-Gelatine ist grün. Durch Auswaschen der überschüssigen Salze wird die Gerbung nicht aufgehoben, wohl aber durch Alkalien. — *Bleioxyd* färbt nicht. — *Eisenoxydul* koaguliert deutlich, wenn man z. B. zu 100 ccm 10%ig. Gelatinelsg. erst 10 ccm konz. Eisenvitriollsg., dann verd. NaOH langsam zufügt; bei Erwärmen und Schütteln tritt aber wieder homogene Verteilung ein.

Die bei der Koagulation von *Eiweiß* durch *Silbernitratlsg.* entstandene Adsorptionsverb. des Ag_2O mit Eiweiß wird durch *Thiosulfat* nicht zerstört (starke Braunfärbung durch Schwefelammoniumlsg.). Es bleibt daher in jedem *Albuminpapier* auch nach gründlichstem Fixieren und Waschen etwas Ag_2O zurück und kann das *Vergilben* mit verursachen. Durch photographische Entwickler büßt mit Thiosulfat behandeltes *Silberalbuminat* weder an Festigkeit ein, noch wird das Ag_2O reduziert; auch HNO_3 entfernt das Silber nicht. Noch nicht mit Thiosulfat behandeltes Silberalbuminat verhält sich ebenso wie Silbersuperoxydgelatine zu Metolsoda. — Die bei der Koagulation des Eiweiß durch *Kupfervitriol* entstehende Verb. ist weniger beständig wie Silberalbuminat; Kaliumoxalat, NH_3 heben die Unlöslichkeit der Albuminschicht wieder auf. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 171 bis 173. Dez. 1907. Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. der Trockenplattenfabrik Dr. C. SCHLEUSSNER.) GROSCHUFF.

E. Gehrcke u. O. Reichenheim, *Über die Fluorescenzfarben des Glases unter der Wirkung von Kathodenstrahlen.* Gewöhnliches Thüringer Glas (Biegerohrglas) phosphoresciert unter der Wrkg. der Kathodenstrahlen hellgrün (Spektrum kontinuierlich), unter der Wrkg. von Kanal- oder Anodenstrahlen sendet eine dünne, gasförmige Oberflächenschicht das Licht der D-Linie aus. Bei hohen Vakuen und hohen Stromdichten senden vom Glimmlicht durchflossene Röhren ein intensiv rubinrotes bis blaues Fluorescenzlicht aus, dessen Farbe mit der Temperatur der Glaswand wechselt. Dies Licht ist schon öfter beobachtet worden. Nach den Unterss. der Vff. an Sauerstoffröhren ist die Ursache des roten u. blauen Leuchten in langsamen Kathodenstrahlen zu suchen. Es ist magnetisch stark ablenkbar im Sinne von negativen Teilchen. Die langsamen Kathodenstrahlen werden von der inneren Glasoberfläche absorbiert, wodurch jene Leuchterscheinungen hervorgerufen werden.

(Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 593—97. 15/11. [Oktober] 1907. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) W. A. Roth-Greifswald.

E. Goldstein, *Über das Auftreten roten Phosphorescenslichtes an Geißlerschen Röhren.* Die im vorst. Ref. besprochenen Erscheinungen lassen sich in Sauerstoffröhren auch ohne Hochspannungsbatterie mit einem kleineren Induktor erzeugen. In engen Röhren sind sie leichter zu erhalten als in weiten; bei gleicher D. der Gasfüllung ist das rote Licht um so heller, je enger die Röhre ist. Der Vf. beschreibt Versuchsanordnungen, bei denen die gewöhnliche grüne und die rote Phosphorescenz zusammen beobachtet werden können. Die magnetische Ablenkung beider Flecke ist die gleiche. Französisches Verbundglas und deutsches Bleiglas leuchten rot wie Thüringer Glas, Didymglas leuchtet nicht. Von Mineralien zeigen nur solche, die ganz oder im wesentlichen aus *Kieselsäure* bestehen, das rote Leuchten; ferner ist es an die Ggw. von *Sauerstoff* gebunden u. in seiner Intensität etwa der Sauerstoffkonzentration entsprechend. Ob bei Anlegung von sehr hohen Spannungen auch andere Gase das Leuchten erregen können, sei dahingestellt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 598—605. 15/11. [1/11.*] 1907.) W. A. Roth-Greifswald.

W. Trenkle, *Lumineszenzerscheinungen an einer Varietät der Zinkblende.* Zinkblende aus einem mexikanischen Kalkstein zeigt besonders schöne Lumineszenzerscheinungen. Stets ist das ausgesandte Licht gelb mit einem Stich ins Orange. Schon bei geringem Reiben, Drücken, Stoßen tritt sehr lebhafte Triboluminescenz ein, die erst verschwindet, wenn das Pulver nicht mehr zu zerkleinern ist. Thermolumineszenz setzt ziemlich lebhaft ein, läßt aber schnell nach, so daß es sich vielleicht um durch Reißen infolge der Temperaturerhöhung hervorgebrachte Triboluminescenz handelt. Bestrahlung mit einer Bogenlampe weckt die Thermolumineszenz nicht wieder. Ganz intensive Photolumineszenz zeigte das nicht erwärmte Mineral bei Beleuchtung mit einer Bogenlampe, deren Strahlen durch eine Linse konzentriert waren. Die Phosphorescenz war noch nach längerer Zeit bemerkbar und klang langsamer ab, als die Kathodolumineszenz. Rote bis orange Strahlen erregten keine Phosphorescenz, grüne nur schwache, blaue und violette gaben das Maximum der Erregung. Deutliche Fluorescenz wurde nicht bemerkbar. Röntgenstrahlen erzeugten in der durch Erhitzen seiner Thermolumineszenz beraubten und in den frischen Proben sofort kräftige Lumineszenz. Kathoden- u. etwas weniger auch Kanalstrahlen geben eine hervorragend schöne Lumineszenzerscheinung. Bei Unterbrechung der Entladungen fand ein sehr schwaches Nachleuchten statt, schwächer als bei der Photolumineszenz. Auch Radiolumineszenz war deutlich bemerkbar. (Ber. naturw. Ver. zu Regensburg **10**. 95—98; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 169. 2/11. 1907. Regensburg. Ref. Bauer.) Hazard.

W. Trenkle, *Thermolumineszenz durch Radiumstrahlen beim Marmor und Apatit.* Vor der Radiumbestrahlung wurde die Thermolumineszenz durch anhaltendes Erwärmen abgetötet. Marmor. Die bestrahlten Stellen zeigten wieder gelblichrötliche Lumineszenz, aber schwächer als früher, auch bei wiederholtem Töten konnte die Lumineszenz wieder erweckt werden. Sonnenstrahlen vermochten keine solche Wirkung hervorzubringen. Apatit zeigte in verschiedenen Modifikationen eine überraschend helle, ausgesprochen grüne Lumineszenz, die länger anhielt, als beim Marmor, aber beim kräftigen Erhitzen endlich doch auch verschwand. Sie entstand wieder ganz intensiv nach 10—12-stünd. Radiumbestrahlung, aber nicht im hellen Tageslicht. Mn-haltiger Apatit von Ehrenfriedersdorf zeigte nach dem Erkalten, nachdem vorher eine ungemein lebhafte Thermolumineszenz zu beobachten gewesen war, eine ziemlich kräftige, sofort bemerkbare Radiolumineszenz. Auch

diese Erscheinungen sprechen dafür, daß thermolumineszierende Gesteine ihre Thermolumineszenzfähigkeit der Einwirkung einer einstmaligen starken Radiumbestrahlung im Erdinnern verdanken. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **3**. 268; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 170. 2/11. 1907. Ref. Bauer.) HAZARD.

Chr. Winther, *Polarimetrische Untersuchungen. III.* (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. **41**. 161 u. **45**. 331; C. **1902**. II. 416 u. **1903**. II. 1102.) Zur Ergänzung des Materials für die theoretischen Unterss. des Vfs. (cf. nachstehende Reff.) werden folgende Messungen ausgeführt: *Nicotin:* $[\alpha]_D^{20} = 163{,}89°$; die Unters. der Drehung bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß die Kurve für $[\alpha]_D$ bei 80° einen Knick hat und danach sehr langsam mit der Temperatur steigt. Dieser Knick zeigt sich, auch wenn H_2 über die Oberfläche des Nicotins geleitet wird. Das Präparat bleibt zwar farblos, aber Vf. glaubt, daß dieses Verhalten einer bei hoher Temperatur rascher verlaufenden Umwandlung des Nicotins zuzuschreiben ist. Es wird $[\alpha]_D$ bei 42,7° —165,25, bei 82,1° —166,52, bei 121,3° —166,61. Die *Dichten* von Nicotin sind: D^{20}_4. 1,00995, $D^{23,7}$. 0,97550, D^{121}. 0,92794. Die *Rotationsdispersionen* sind bei 20° für dunkelblau-gelb 2,061, für grün-gelb $\alpha : \alpha_g$ 1,252. Es werden ferner folgende Lsgg. in verschiedenen Konzentrationen untersucht: *Nicotin in Methylalkohol:* $[\alpha]_D^{20} = -155{,}74$ und D^{20}_4. 0,97073 (für eine Lsg. von 81,233 Gew.-%); $[\alpha]_D^{20} = -130{,}5$ und D^{20}_4. 0,80106 (für eine Lsg. von 3,444%). — *Nicotin in A.:* D^{20}_4. 0,81139 (für eine 10,518%ige Lsg.), Rotationsdispersion rot-dunkelblau 2,030. — *Nicotin in Formamid:* D^{20}_4. 1,06104 und $[\alpha]_D^{20} = -122{,}65$ (für eine 61,543%ige Lsg.) bis D^{20}_4. 1,12203 und $[\alpha]_D^{20} = -73{,}74$ (für eine 11,322%ige Lsg.). Für die letztere Lsg. ist die Rotationsdispersion dunkelblau-gelb 2,122. — *Nicotin in Äthylenbromid:* D^{20}_4. 1,94672 und $[\alpha]_D^{20} = -179{,}90$ (für eine 10,142%ige Lsg.). Das ist das erste Beispiel für ein Lösungsmittel, das die Drehung des Nicotins erhöht. — Ferner werden die Rotationsdispersionen für Lsgg. in W., Isobutylalkohol, Bzl., Chlf., Äthylenbromid, Anilin gemessen. Die Dispersion ist mit Ausnahme der Lsgg. in W. und Formamid praktisch unabhängig vom Lösungsmittel.

Campher in Bzl.: D^{20}_4. 0,88170 und $[\alpha]_D^{20} = +39{,}75$, Rotationsdispersion dunkelblau-gelb 2,91 (alle für 4,120%ige Lsgg.). Drehung und Dispersion sind in verd. Lsgg. unabhängig von der Konzentration. — *Campher in Chlf.:* D^{20}_4. 1,44524 und $[\alpha]_D^{20} = 41{,}10$ (für 4,029%ige Lsg.). Es werden 1—35%ige Lsgg. untersucht: $[\alpha]_D$ steigt in den verd. Lsgg. langsam bei Verdünnung. — *Campher in Äthylenbromid.* Die Drehung des Camphers wird durch das Lösen erhöht. D^{20}_4. 2,07585 und $[\alpha]_D^{20} = 58{,}83$ (für eine 3,870%ige Lsg.). Die Drehungskurve ist in dem untersuchten Intervall (1—36%ige Lsgg.) stark gekrümmt. Es wird ferner kryoskopisch das *Mol.-Gew.* des Camphers in diesen Lsgg. untersucht: es ist für unendliche Verdünnung ungefähr normal und steigt mit der Konzentration langsam. — *Campher in Essigsäure:* D^{20}_4. 1,04584, $[\alpha]_D^{20} = 42{,}33$, Rotationsdispersion dunkelblau-gelb $\alpha : \alpha_g$ 2,77 (alles für eine 3,977%ige Lsg.).

Weinsäurediäthylester: D^{20}_4. 1,20435, $[\alpha]_D^{20} = 7{,}48$, $[\alpha]^{20}$ für dunkelblaues Licht 2,60. — Es werden ferner die Drehungen und Dispersionen folgender Lsgg. für Konzentrationsintervalle von etwa 1—60%ig. Lsgg. untersucht: in Chloroform: D^{20}_4. 1,40191, $[\alpha]_D = -2{,}65$ in 23,586%ig. Lsgg. — in Benzol: D^{20}_4. 0,93932, $[\alpha]_D^{20} = +5{,}98$ in 24,319%ig. Lsgg.; in Äthylenbromid: D^{20}_4. 1,38674 und $[\alpha]_D^{20} = +2{,}62$ in 69,900%ig. Lsg., dagegen D^{20}_4. 2,17133 und $[\alpha]_D^{20} = -18{,}7$ in 0,4235%ig. Lsg. Hier liegen die am stärksten linksdrehenden Lsgg. von allen bekannten Lsgg. des Diäthyltartrats vor. Das *Mol.-Gew.* des Diäthyltartrats in Lsgg. von Äthylenbromid wird aus den Gefrierpunktserniedrigungen, sowie aus Verteilungsversuchen zwischen Äthylenbromid und W. bestimmt. Der normale

Wert wird nur bei äußerster Verdünnung erreicht; er nimmt mit der Konzentration stark zu. — In Formamid: D^{20}_4. 1,13647 und $[\alpha]_D^{20} = 30{,}3$ für 1,899%ige Lsgg. Das Formamid wirkt noch stärker drehungssteigernd als W. Die Dispersion ist für etwa 70%ige Lsgg. anormal, wird aber bei weiterer Verdünnung normal. Das *Mol.-Gew.* des Diäthyltartrats in Formamidlsgg. wird kryoskopisch und durch Verteilungsverss. bestimmt, und es werden normale Werte erhalten. *Formamid* verhält sich vielfach wie W.; es scheint, daß Diäthyltartrat mit Formamid in verd. Lsgg. Verbb. bildet. Für die kryoskopischen Verss. wird die Gefrierpunktskonstante des Formamids durch Auflösen von Carbamid zu 3200 bestimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 563—89. 1/10. [Juni] 1907. Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.)

BRILL.

Chr. Winther, *Zur Theorie der optischen Drehung. III., IV.* u. *V.* (*Beiträge zur allgemeinen Lösungstheorie. I., II.* u. *III.*) (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 257 u. **56**. 703; C. **1906**. I. 1643 u. II. 1673.) Vf. hat früher gezeigt, daß für *Nicotin*lsgg. die Drehungsänderung proportional ist der Volumenveränderung: $\Delta[\alpha] = k_1 \Delta v$, worin k_1 für ein bestimmtes Lösungsmittel von der Konzentration unabhängig ist. Dieser einfache Zusammenhang wird oft durch Abweichungen gestört. Um diese und die Änderungen von k_1 mit dem Lösungsmittel zu berücksichtigen, versucht Vf. nunmehr eine allgemeine *Theorie der Drehung der Lsgg. eines aktiven Stoffes* abzuleiten. Er nimmt an, daß die Drehungsänderung proportional ist der Änderung des Binnendruckes, indem er sich auf TAMMANNs Arbeiten über die Änderung der Eigenschaften der Lsgg. mit dem *Binnendruck* stützt. Gegenüber dem berechneten Lösungsvolumen v (berechnet unter der nicht allgemein gültigen Voraussetzung, daß das Volumen des Lösungsmittels bei der B. der Lsg. keine Änderung erfährt), wird als das „wirkliche spezifische Volumen" φ des Stoffes in der Lsg. dasjenige definiert, das der reine Stoff einnehmen würde, wenn er einer Druckänderung gleich der Differenz zwischen den Binnendrucken von Lsg. und reinem Stoff unterworfen würde.

Daß dann $\Delta[\alpha] = k \Delta \varphi$ auch gegenüber Temperaturänderungen gilt, wenn Änderungen des Assoziationsgrades ausgeschlossen sind, zeigt Vf. an zahlreichen von seinen u. PATTERSONs Messungen (s. auch vorst. Ref.) Für eine genaue Prüfung fehlt das Material. — Vf. unterscheidet folgende Fälle: 1. Enthält die Lsg. nur einen einzigen aktiven Stoff, dann gilt die Proportionalität auch für das berechnete Lösungsvolumen und k_1 ist für alle Lsgg. des aktiven Stoffes konstant. (Nicotin in Bzl., Aceton u. Ä., Campher in Methylalkohol, A. und W. etc.) — 2. Enthält die Lsg. zwei aktive Stoffe, so gilt die obige Gleichung $\Delta[\alpha] = k \Delta \varphi$ exakt; aber die Proportionalität zwischen Drehungsänderung und dem berechneten Lösungsvolumen gilt hier im allgemeinen nur, wenn die Bestandteile der Mischung eine einzige Verb. miteinander bilden. Allerdings kann die Beziehung auch sonst annähernd gelten, wenn, (wie bei *Diäthyltartat*), das Volumen in außerordentlichem Maß mit dem Assoziationsgrad variiert. — In den Mischungen, wo gelöster Stoff und Lösungsmittel eine einzige Verb. bilden, haben die in der Lsg. vorhandenen Stoffe unabhängig von ihrer relativen Menge, jeder für sich, konstante Binnendrucke, also konstante spezifische Volumina u. konstante Drehungen. Die Mischungsregel gilt hier genau. (Beispiele, Nicotin in W., in A., in Methylalkohol und in Formamid.) Einen besonderen Fall bildet *Nicotinacetat* in wss. Lsg. Dasselbe zeigt bei einer Konzentration $p = 76{,}2$ eine plötzliche starke Änderung von Drehung u. Lösungsvolumen. Es scheint, daß hier innerhalb eines sehr engen Konzentrationsintervalls eine neue Verb. mit W. gebildet wird.

Wenn die Bestandteile der Mischung keine Verbb. bilden, hängt die Einw. des *Lösungsmittels* auf die Drehung des gelösten Stoffes (bei unendlicher Verdünnung) nur vom Unterschied zwischen den Binnendrucken der beiden Stoffe ab. Die ver-

schiedenen Lösungsmittel müssen somit in bezug auf die Einw. verschiedenen aktiven Stoffen gegenüber dieselbe Reihenfolge haben. Vf. berechnet mit Hilfe der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung die folgenden Binnendrucke für die Lösungsmittel: *Wasser* 4900, *Glycerin* 3493, *Essigsäure* 3143, *Methylalkohol* 2420, *Schwefelkohlenstoff* 2200, *Äthylenbromid* 2114, *Äthylenchlorid* 2063, *Äthylalkohol* 2030, *Propylalkohol* 1900, *Kohlenstofftetrachlorid* 1824, *Benzol* 1792, *Aceton* 1790, *Methylacetat* 1709, *Chloroform* 1680, *Toluol* 1638, *Äthylchlorid* 1536, *Äthylacetat* 1486, *Äthyläther* 1220. Solange keine Verbb. zwischen dem aktiven Stoff u. dem Lösungsmittel gebildet werden, muß diese Reihenfolge parallel gehen der Reihenfolge der Einw. der Lösungsmittel auf die Drehung. Das ist auch ungefähr der Fall, wie ein Vergleich mit der Zusammenstellung WALDENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 397; C. **1905**. I. 793) zeigt.

Was die Temperaturabhängigkeit der Drehung u. die Konstanz des Lösungsdispersionskoeffizienten anbelangt, so werden die früher vom Vf. aufgestellten Regeln an neuen Beispielen verifiziert. — Die obigen Gesetzmäßigkeiten gelten nicht mehr, wenn die Lsg. mehr als zwei aktive Bestandteile enthält. Einzelheiten der ausführlichen Spekulationen des Vf., der auch versucht, dieselben mit der *Theorie der kons. Lsgg.* in Zusammenhang zu bringen, lassen sich nicht kurz wiedergeben. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 590—625. 641—84. 685—705. u. 756—57. 8/10. [Juni.] 1907. Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) BRILL.

D. Chardin u. **Saikorski**, *Zur Frage der Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens optisch-aktiver Körper von ihrer chemischen Konstitution.* Vff. haben die Studien über die Hypothese von GUYE (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 714; C. **90**. I. 985) wieder aufgenommen und die bisher gefundenen Regelmäßigkeiten in ihrer Arbeit beschrieben. Der Inhalt derselben ist im kurzen Referat nicht wiederzugeben, und es sei daher auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 703—31. 30/10. 1907. Warschau. Lab. des Polytechn.) LUTZ.

A. Weber, *Unterer oder oberer Heizwert.* Der Vf. plädiert zugunsten des oberen Heizwertes. Es erscheint als verfehlt, an den Resultaten der Verbrennung in der calorimetrischen Bombe Korrekturen für die Wasserverdampfung anzubringen. Ist die Verbrennungsluft mit Feuchtigkeit gesättigt, was meist der Fall sein dürfte, so kondensiert sich beim Abkühlen fast genau so viel W., als dem Brennstoff entstammt, und die verfügbare Wärme ist die vom oberen Heizwert gegebene. Die „Grundsätze betr. Unterss. von Dampfkesseln", die dazu beigetragen haben, den unteren Heizwert einzubürgern, sind vor Konstruktion der Verbrennungsbombe aufgestellt, bei der die Best. des unteren Heizwertes eine besondere Best. des Wasserstoffgehaltes erforderlich macht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 638. 1/12. 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

D. Konowalow, *Über katalytische Wirkungen der Säuren.* Die katalytischen Wrkgg. der SS. wurden bis jetzt allgemein als rein katalytisch, d. h. ohne Vermittlung irgend welcher Zwischenprodd. aufgefaßt. Man hat sie gewöhnlich den freien Wasserstoffionen der SS. zugeschrieben und ihre Intensität proportional deren Menge gesetzt. Leider läßt sich diese Erklärung auf katalytische Beschleunigungen von Rkk., die in nicht wss. Lsgg. stattfinden, kaum anwenden, da in diesen Medien die SS. nicht merklich dissoziiert sind. Vf. meint deshalb, daß die katalytischen Wrkgg. der SS. überhaupt pseudokatalytisch sind, d. h. unter Vermittlung von Additionprodd. der SS. an die reagierenden Stoffe zustande kommen. Um Aufklärung über diese Frage zu verschaffen, hatte Vf. die von ihm bereits früher studierte Rk. zwischen SS. und Amylen (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **18**. 346; **19**. 617; **20**. 586. 594; C. **1888**. 172) wieder aufgenommen. Bei dieser Rk.

handelte es sich um ein Gleichgewicht, indem die Esterbildung nach dem Schema: $C_5H_{10} + HR \rightleftharpoons C_5H_{10}RH$ nie vollständig ist. NERNST u. HOHMANN (*Ztschr. f. physik. Ch.* **11**. 352; C. **93**. I. 812), die diese Rk. weiter untersucht und ihren Verlauf im Sinne der reinen Katalyse gedeutet hatten, haben auch nachgewiesen, daß ihre Gleichgewichtszustände durch die Gleichung:

$$\frac{(a-x)(1-x)}{xv} = k \quad . \quad . \quad . \quad \text{(I.)}.$$

zahlenmäßig ausgedrückt werden, worin x die Menge des gebildeten Ester bedeutet, wenn 1 Mol. Säure auf a Mol. Amylen einwirkt und v das Volumen des Reaktionsgemisches darstellt.

Speziell wurde vom Vf. die Rk. zwischen *Amylen* u. *Trichloressigsäure* sowohl für sich allein, wie auch in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Vor allem wurden die Gleichgewichtszustände dieser Rk. von beiden Seiten bei drei verschiedenen Temperaturen bestimmt. In Gemischen äquimolekularer Mengen Amylen u. Trichloressigsäure betrugen die Gleichgewichtskonzentrationen x des Amylesters: 0,863 Mol. bei 18°, 0,76 Mol. bei 65° u. 0,66 Mol. 100°. In verschiedenen Lösungsmitteln, deren Menge gleich dem einfachen ($v = 2$) oder doppelten ($v = 3$) Volumen des Reaktionsgemisches war, wurden folgende Gleichgewichtskonzentrationen (x) des Amylesters beobachtet:

Temperatur	65°	65°	100°	100°
Volumen des Rk.-Gemisches	2	3	2	3
x in Benzol	0,733	0,713	0,597	0,545
x in Toluol	0,732	0,702	0,593	0,532
x in Pentan	0,716	0,702	0,576	0,594
x in Octan	0,738	0,718	0,599	0,558
x in Äthyläther	0,236	—	0,123	—
x in Amyläther	0,398	—	0,297	0,172
x in Äthylbenzoat	0,434	—	0,309	—

Aus diesen Daten folgt, daß hinsichtlich ihres Einflusses auf das Gleichgewicht der studierten Rk., die angewandten Lösungsmittel in zwei Gruppen zerfallen: in KW-stoffe die keinen merklichen Einfluß (außerdem von der Volumenvergrößerung herrührenden) ausüben und in Äther u. Ester die die Gleichgewichtskonzentration des Amylesters stark erniedrigen. Diese letzteren begünstigen den Zerfall des Amylesters, da sich die S. zwischen ihnen und dem Ester verteilt. Also auch in Abwesenheit dieser Lösungsmittel müssen sich Additionsverbb. des Amylesters mit der Säure, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$C_5H_{10} + 2HR \rightleftharpoons C_5H_{11}R \cdot RH,$$

bilden, welche die B. und den Zerfall des Amylesters vermitteln. Diesen Tatsachen entspricht nicht die von NERNST und HOHMANN aufgestellte Gleichgewichtsgleichung (I.). Es muß in derselben noch die B. des sauren Amylesters berücksichtigt werden, der sich in zwei Richtungen, einerseits in den KW-stoff und die S., andererseits in den neutralen Estern und die Säure zersetzt. Dies wird durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

$$\frac{(a-x)(1-x-y)}{yv^2} = k_1 \quad \text{(II.)} \quad \text{und} \quad \frac{(x-y)(1-x-y)}{yv} = k_{11} \quad \text{(III.)},$$

in welchen a-Mol. des Amylesters pro 1 Mol. S., x-Mol. beider Ester, y-Mol. des sauren Esters und v das Volumen des Systems bedeuten. Gleichung (II.) hatte gut übereinstimmende Werte für k_1 in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln er-

geben. Dieselben k_1-Werte erhielt Vf. auch beim Umrechnen der von NERNST u. HOHMANN angeführten Zahlendaten. Die nach Formel (III.) berechneten Mengen der sauren Amylester in Gemischen des Amylens mit Trichloressigsäure, Trichlorbuttersäure und Dichloressigsäure zeigten einen auffallenden Parallelismus mit den Zahlenwerten der Dissoziationskonstanten dieser SS. Beachtet man hierzu, daß auch der Verlauf der Partialdruckkurven binärer Gemische der Ester mit SS. auf B. von Additionsverbb. hindeutet, wie dies vom Vf. bereits früher betont wurde (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 54; C. **1907**. I. 1521), so erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die beschleunigenden Wrkgg. der SS. zu den pseudokatalytischen gehören. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 825—41. 26/10. [2/5.] 1907. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

F. Scriba, *Ein Versuch über die niedrige Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs.* Einen mittelgroßen Glastrichter, dessen Röhre unten mit einem Stöpfchen verschlossen ist, befestigt man aufrecht in einem Bunsengestell, bringt einen mit CS_2 befeuchteten losen Wattebausch in den Trichter, läßt diesen kurze Zeit so stehen, hält dann dicht unter die zuvor geöffnete Trichterröhre ein Stück Feuerstein und schlägt mit einem Stahl Funken. Schon die ersten entzünden in der Regel den Dampf und die auf der Watte befindliche Fl. Durch Auflegen einer Glasplatte und gleichzeitiges Zuhalten der unteren Öffnung erstickt man die Flamme. Der Vers. zeigt auch das hohe spezifische Gewicht des CS_2-Dampfes und erklärt die Beobachtung der Entzündung des bei Vertilgung der Rebläuse im Boden verteilten CS_2-Dampfes beim Zustampfen der Erdlöcher. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 390. November 1907. Darmstadt.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

F. Haber und **A. Koenig**, *Über die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen.* Man nimmt gewöhnlich an, daß die Stickoxydbildung in der Hochspannungsflamme eine rein thermische Wrkg. ist; im Gegensatz hierzu hat WARBURG die Annahme ausgesprochen, daß die bei der Entladung erzeugte kinetische Energie der Gasionen direkt zur Stickoxydbildung ausgenutzt werden könnte, ehe sich gemäß dem MAXWELLschen Verteilungssatz das Wärmegleichgewicht einstellt (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 540). Steigt die Temperatur der neutralen Moleküle so hoch, daß sich das Gleichgewicht $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ momentan einstellt, so werden beide Auffassungen gleichbedeutend, befinden sich jedoch in einem relativ kälteren Raum nur einige sehr heiße Molekeln, so könnte eine größere Ausbeute an Stickoxyd gewonnen werden, als der Mitteltemperatur entspricht. Da die bisher vorliegenden Verss. keine Entscheidung erlauben, so arbeiten die Vff. mit einem Lichtbogen mit sehr kleinem Elektrodenabstand, der innerhalb eines ständig von Wasser gekühlten Rohres brannte. Auf diese Weise wurde der Reaktionsraum sehr klein und wohl dauernd auf einer relativ niederen Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde an dieser kleinen stehenden Lichtsäule in langsamem Strom vorbeigeleitet, und zwar unter vermindertem Druck, wodurch die freie Weglänge der Ionen u. ihre kinetische Energie vergrößert wird. Die Einzelheiten der Arbeitsweise sind nur an der Hand der der Abhandlung beigegebenen Zeichnung verständlich zu machen. Zur Bestimmung der Ausbeute an NO wurde dieses mit Wasserstoffsuperoxydlösung zu Salpetersäure oxydiert u. diese mit Barytwasser titriert. Zum Betrieb des Lichtbogens dient Wechselstrom (50 Wechsel), dessen Spannung auf 5000—10 000 Volt transformiert wurde. Auf die Ausbeute

waren die Beschaffenheit der Elektroden, der Gasdruck und die Stromstärke von Einfluß. Unter den günstigsten Bedingungen wurden folgende Werte erhalten:

Gasmischung O_2	Gasmischung N_2	NO-Gehalt in Vol.-%	$K = \frac{[NO]}{\sqrt{[N_2]\cdot[O_2]}}$	Ber. Temperatur (abs.) nach HABER	Ber. Temperatur (abs.) nach NERNST
20,9	79,1	9,8	0,284	4365	4334
48,9	51,1	14,4	0,337	4686	4650
44,4	55,6	14,3	0,337	4686	4650
75,0	25,0	12,77	0,357	4805	4767
81,7	18,3	12,1	0,397	5042	5000

Es ist wohl als ausgeschlossen zu betrachten, daß die in den beiden letzten Spalten angegebenen Temperaturen wirklich die Mitteltemperaturen des Bogens darstellen; vielmehr dürfte diese wohl nicht höher als 3000° betragen haben. Dadurch erscheint die WARBURGsche Annahme von der Wirksamkeit des Elektronenstoßes als erwiesen, und die technische Darst. der Salpetersäure müßte sich in Zukunft nicht wie bisher auf die Benutzung extrem hoher Temperaturen, sondern möglichst kalter Lichtbögen gründen. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 725—43. 15/11. [10/10.] 1907. Karlsruhe. Inst. f. Physik. Chemie u. Elektrochem. Techn. Hochsch.)
SACKUR.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Das Atomvolumen von Phosphor.* Der Plan der Arbeit ist, die Atomvolumina von Chlor, Phosphor, Phosphortrichlorid u. Phosphorpentachlorid bei ihren Kpp. zu vergleichen und ihre Beziehungen aufzufinden. Die D. von fl. Chlor bei —33,6° ist nach KNIETSCH (LIEBIGs Ann. **259**. 100) 1,557. Zur Neubestimmung der übrigen DD. wurde die Ausdehnung der betreffenden Stoffe in Dilatometern von geeigneter Form untersucht. Kontrollbestimmungen mit fl. Schwefel zeigten die Übereinstimmung mit älteren Zahlen und bewiesen dadurch die Brauchbarkeit der Methode. Für Phosphor wurde zwischen 50 und 235° gefunden $V_t = V_0 (1 + 0{,}000\,505\ t + 0{,}000\,000\,118\ t^2)$, und $V_{50} = 0{,}4396$, für 0,7669 g. Demnach ist das Atomvolumen bei 290° 20,04. Das Atomvolumen von *Phosphorpentachlorid* wurde auf ähnliche Weise zu 128,9 bei 160° gefunden. Durch Subtraktion von $5 \cdot 22{,}76 = 113{,}8$ ergibt sich demnach das Atomvolumen des fünfwertigen P zu 15,1 (∓0,5). Das Molekularvolumen des Trichlorids ist beim Kp. nach THORPE (Journ. Chem. Soc. London **37**. 378) 93,34. Daraus folgt das Atomvolumen des dreiwertigen P zu 25,06. Das Atomvolumen des fl. reinen Phosphors ist daher genau die Mitte zwischen dem des gebundenen fünf- und dreiwertigen. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1711—15. Oktober 1907. Heriot Watt College. Edinburgh.)
SACKUR.

Bertram Dillon Steele, *Die Geschwindigkeit und der Mechanismus der Reaktion zwischen Jod und unterphosphoriger Säure.* Unterphosphorige S. wird durch Jod zu phosphoriger S. u. Phosphorsäure oxydiert, doch geht die Oxydation bei Ggw. freier S. nur bis zur phosphorigen S. vor sich, während bei Ggw. von Alkali Phosphorsäure gebildet wird. Die vorliegende kinetische Unters. bestätigt den katalytischen Einfluß von Wasserstoffionen auf die erste Stufe der Rk. Ein Vorversuch zeigte, daß die Oxydation der unterphosphorigen S. (0,05-n.) durch Jod (0,005-n.) bei Ggw. von 0,2-n. HCl in 19 Min. beendet ist, während die gleichzeitige Anwesenheit von 0,2-n. Natriumacetat diese Zeit auf 10 Tage verlängert. Andererseits wird die Oxydation von phosphoriger S. durch die Anwesenheit des entsprechenden Salzes beschleunigt. Zu den endgültigen Verss. wurde reine unterphosphorige S. durch Umsatz reinen Bariumhypophosphits mit der äquivalenten

Menge H_2SO_4 hergestellt und mehrfach umkrystallisiert. Der Reaktionsverlauf wurde durch Titration des freien Jods mittels Thiosulfat verfolgt. Wider Erwarten ergab sich, daß die Geschwindigkeit von der Konzentration des Jods unabhängig ist, wenigstens wenn diese größer als 0,004-n. ist, und der ersten Potenz der Konzentration der unterphosphorigen S. proportional ist. Wird kein Überschuß von freier Säure (HCl) hinzugesetzt, so wird die Reaktion infolge des Anwachsens der $H^{\cdot}$-Ionen autokatalytisch beschleunigt, bei Ggw. von HCl dagegen ergaben sich gute Konstanten der ersten Ordnung. Die Größe der Geschwindigkeitskonstanten variiert innerhalb enger Grenzen mit der Anfangskonzentration der unterphosphorigen S. und der zugefügten Mineralsäure. Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 18 und 25° 3,1 (für 10°). (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1641—59. Oktober 1907. University of Melbourne.) SACKUR.

C. Neuberg, *Über kolloidale und gelatinöse Calcium- und Magnesiumverbindungen.* In Fortsetzung früherer Verss. (Biochem. Ztschr. **1**. 166; C. **1906**. II. 590) stellt Vf. gelatinöse u. kolloidale Ca- u. Mg-Salze dar. Durch Auflösen von CaO in Methylalkohol entsteht eine im auffallenden Lichte opake Fl., aus der schwefel-, phosphor- u. oxalsaures Ca durch die entsprechenden SS. in gelatinöser Form ausgeschieden werden. Beim Sättigen mit CO_2 entsteht eine klare, stark viscöse Lsg., die bis zur Konsistenz eines dicken Kollodiums eingeengt, zu einer in Methylalkohol l. Gallerte erstarrt. Eine ähnliche Gallerte bildet sich bei Einleiten von CO_2 in eine Suspension von CaO in Holzgeist. Das kolloidale Carbonat des Ca ist ebenso, wie das des Ba, mit Bzl., Toluol, $CHCl_3$, wasserfreiem Ä. mischbar u. lipoidlöslich.

Magnesia usta löst sich beim Schütteln in Methylalkohol zu einer kolloidalen alkal. Fl., aus der durch Phosphor-, Oxal- u. Kohlensäure die kolloidalen Salze gewonnen werden können. Das Carbonat bildet eine klare, kolloidale Lsg. Die isolierten gelatinösen Ca- und Mg-Salze enthalten keinen fest gebundenen Methylalkohol. Vf. weist auf die biologische Bedeutung dieser Erscheinungen hin. Die kolloidale Lsg. von $BaCO_3$ in Methylalkohol diffundiert weder gegen diesen, noch gegen reines W. und besitzt praktisch kein Leitvermögen, so daß ihre wahre kolloidale Natur wohl außer Zweifel steht. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 820—21. [21/11.* 1907.] Berlin.) LÖB.

S. Tanatar u. E. Kurowski, *Über einige Salze des Berylliums und Zirkoniums.* In einer früheren Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 82; C. **1904**. I. 1192) erklärt TANATAR die Konstitution der Berylliumverbb. von LACOMBE und URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 874; **134**. 772; C. **1902**. I. 97 u. 1087) durch die Existenz eines vierwertigen Be vom At.-Gew. 18,2. Die Verbb. $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, $Be_4O(C_3H_5O_2)_6$, $Be_4O(C_4H_7O_2)_6$ u. $Be_4O(C_5H_9O_2)_6$ wären alsdann zu schreiben: $O<^{BeR_2}_{BeR_2}$.

In Anbetracht des Interesses, das derartige Verbb. haben, studierten die Vff. eine Reihe von Berylliumsalzen mit organischen Säuren. — Sättigt man *Ameisensäure* mit $BeCO_3$, so erhält man als klebrige, im Exsiccator langsam erhärtende M. das Salz $Be(CHO_2)_2$. Wird es mit der berechneten Menge $BeCO_3$ in Ggw. von W. gekocht, so entsteht eine hygroskopische M., welche nach dem Trocknen bei 130° auf die Verbindung $Be_4O(CHO_2)_6$ weist. — *Crotonsäure*, mit $BeCO_3$ gesättigt, liefert das Salz $Be_4O(C_4H_5O_2)_6$; Krystalle, ll. in Bzl. u. A., wl. in Ä. Die Verb. ist unter Zers. flüchtig und zeigt das normale Molekulargewicht in Bzl. — *Isocrotonsäure* liefert ebenfalls ein in Bzl. l. Salz. — *Lävulinsäure* gibt in wss. Lsg. mit $BeCO_3$ das Salz $Be_4(C_5H_7O_3)_6O$, welches in W., A. und Bzl. ll. ist; das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht bestätigt die obige Formel. — Auch Salze mit verschiedenen Säureresten waren darstellbar. So liefert $Be_4O(C_4H_7O_2)_6$ beim

Erhitzen mit Acetylchlorid das Salz $Be_4O(C_4H_7O_2)_6(C_2H_3O_2)_2$; F. —15°, Kp. 351°; ll. in Bzl. und Ä. — In gleicher Weise konnte aus $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ das Salz $Be_4O(C_2H_3O_2)_2(C_3H_5O_2)_6$ erhalten werden; Krystalle vom F. 127°, Kp. 330° ohne Zers.; ll. in Ä. und Bzl. — Alle Verbb. vom Typus Be_4OR_6 sind im fl. Zustand Nichtleiter des elektrischen Stromes.

Die Existenz der gemischten Verbb. läßt die Erklärung der Konstitution der Salze Be_4OR_6 von GLASSMANN (Chem.-Ztg. **31**. 8; C. **1907**. I. 708) als wenig wahrscheinlich erscheinen. Nimmt man Be als zweiwertiges Element an, so würde mittels des vierwertigen Sauerstoffs die Erklärung leicht zu geben sein. — *Bernsteinsäure* liefert beim Sättigen mit $BeCO_3$ das Salz $Be_4O(C_4H_4O_4)_3$; weißes Pulver, unl. in Bzl. und Ä. — Mit *Maleinsäure* erhält man das Salz $BeC_4H_2O_4$, mit Fumarsäure eine ähnliche Verb.; beide sind in W. wl., in Ä. und Bzl. unl. zähe Massen. — Mit *Citraconsäure* erhält man auch leicht das normale Salz.

Zum Vergleich wurden auch entsprechende Salze des Zirkoniums dargestellt. Aus *Propionsäure* u. $Zr(CO_3)_2$ entstehen $ZrO(C_3H_5O_2)_2$ (l. in Aceton) u. $ZrO(C_3H_5O_2)_2$. — *Isobuttersäure* liefert $ZrO(C_4H_7O_2)_2$; in Aceton und Bzl. ll. Krystalle. — Mit *Crotonsäure* liefert $Zr(CO_3)_2$ $ZrO(C_4H_5O_2)_2$; in Bzl. l. Krystalle. — *Bernsteinsäure* gibt $Zr_3O(C_4H_4O_4)_5$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 936—43. 30/10. 1907. Odessa. Univ. Lab.) LUTZ.

Livio Cambi, *Die Konstitution der Roussinschen Salze.* Vf. betrachtet die ROUSSINschen Salze als komplexe Hyponitrite und Eisensulfüre; die bisher angenommene Formel der Heptareihe, $R'Fe_4S_3(NO)_7$, wäre dann gemäß der Konstitution der untersalpetrigen S. mindestens zu verdoppeln. Vielleicht ist die Formel der Heptareihe in $K_2N_2O_2$, $2Fe_2S_3$, $2Fe_2(N_2O_2)_3$ aufzulösen. Der Übergang der Heptareihe in die Tetrareihe durch Einw. von w. Alkali wäre in folgender Weise zu formulieren:

$$K_2Fe_8S_6(N_2O_2)_7 + 6KOH = K_2N_2O_2 + 3K_2Fe_2S_2(N_2O_2)_2 + Fe_2O_3 + 3H_2O,$$

das Alkalihyponitrit zers. sich weiter in Alkali u. N_2O. Zum Nachweis der untersalpetrigen S. in den ROUSSINschen Salzen behandelte Vf. die Lsg. des nach PAVEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2600) bereiteten und umkrystallisierten Salzes $KFe_4S_3(NO)_7, H_2O$ (etwa $^1/_{100}$ Mol.) mit einer $^1/_2$%ig. $AgNO_3$-Lsg. nach der Gleichung:

$$K_2Fe_8S_6(N_2O_2)_{14} + 26AgNO_3 = 2KNO_3 + 8Fe(NO_3)_3 + 7Ag_2O_2N_2 + 6Ag_2S,$$

wobei man einen Überschuß der Ag-Lsg. anwendet. Das auf diese Weise erhaltene $Ag_2O_2N_2$ wurde durch Analyse und Eigenschaften identifiziert. Zum weiteren Nachweis der NO-Gruppen in den Nitrosulfüren hat Vf. im Kolben eines SCHULZE-TIEMANNschen App. frisch gefälltes Ferrihydrat mit etwas überschüssigem Ag_2SO_4 und verd. H_2SO_4 behandelt, nach dem Verjagen der Luft durch Kochen u. nach erfolgter Abkühlung das K-Salz $KFe_4S_3(NO)_7, H_2O$ langsam zum Kochen erhitzt und das gebildete Gas in $FeCl_2$ aufgefangen. NO gef. 35,46%, ber. für $KFe_4S_3(NO)_7, H_2O$: 35,8%. Bei schwachem Erhitzen von Heptanitrosulfür mit überschüssigem Ag_2SO_4 in mit H_2SO_4 angesäuerter Lsg. im CO_2-Strom verbleiben nur ganz geringe Mengen von Ferrisalz, die überschüssige untersalpetrige S. reduziert also das im Nitrosulfür enthaltene Eisen vollständig zu Ferroeisen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 542—47. 20/10. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Livio Cambi, *Die Konstitution der Roussinschen Salze.* II. Mitteilung. (Vergl. vorst. Ref.) Bei Einw. von Alkalicyaniden auf die ROUSSINschen Salze sind nach der Konstitutionsauffassung dieser Verbb. seitens des Vfs. zu erwarten: Alkalihyponitrit u. Alkalisulfür neben Ferrocyanür u. Nitroprussiat; aus letzterem

entsteht durch Einw. des Schwefelalkalis Nitrosulfür. Bei der *Verb.* $KFe_4S_5(NO)_7H_2O$ z. B. geht die Rk. noch weiter, indem das Alkalihyponitrit sich in Alkali u. H_2O spaltet; das Alkali wirkt auf die Nitroprussiate nach dem Schema:

$$K_2Fe'''(CN)_5NO + 2KOH = K_4Fe''(CN)_5NO_2 + H_2O$$

unter B. von Ferronitritcyanür, das mit Cyankalium Kaliumnitrit u. Ferrocyanür ergibt. Beim Eingießen der Lsg. des Nitrosulfürs in die Lsg. der 2 Cyanide erhielt Vf. einen Nd. von *HgS*; aus der Lsg. kann das *Ferrocyanür* durch Eindampfen auskrystallisiert oder durch A. völlig gefällt werden. Außer dem Sulfür und dem Ferrocyanür wurde noch als Reaktionsprod. das *Nitrit*, identifiziert als $AgNO_2$, nachgewiesen, so daß also diese Rk. gewissermaßen eine Umkehrung der PAVELschen Synthese der Heptanitrosulfüre darstellt. — Vf. weist zum Schluß darauf hin, daß die Konstitution der ROUSSINschen Salze noch in mancher Hinsicht der Aufklärung und Erforschung bedarf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 658 bis 660. 3/11. 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Otto Hahn, *Über die Muttersubstanz des Radiums.* Obwohl die Abkunft des *Radiums* aus dem Uran seit längerer Zeit feststeht, war es bis vor kurzem noch nicht gelungen, den zwischen beiden stehenden Stoff, also die unmittelbare Muttersubstanz des Radiums, aufzufinden. Erst ganz kürzlich hat BOLTWOOD (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 370; C. **1907**. II. 1592) gezeigt, daß diese den Rkk. des Thoriums folgt, und hat ihr den Namen *Ionium* gegeben. Der Vf. ist gleichzeitig zu demselben Ergebnis gekommen. Bei der Unters. von Thoriumpräparaten, deren Reindarst. aus Monazitsand vor verschieden langen Zeitabschnitten erfolgt war, hatte sich ergeben, daß die Präparate um so mehr Radium enthielten, je älter sie waren. Da der Radiumgehalt durchweg größer war, als der mit dem Uran des Monazitsandes im Gleichgewicht befindliche Betrag, so lag die Vermutung nahe, daß mit dem Thorium bei der fabrikmäßigen Verarbeitung des Monazitsandes ein Stoff abgeschieden wird, der sich langsam in Radium umwandelt. Diese Annahme wurde durch eine Reihe von Verss. bestätigt. Frisch dargestellte Thorpräparate wurde auf ihren Radiumemanationsgehalt nach der üblichen elektrometrischen Methode geprüft u. diese Prüfung nach mehreren Wochen u. Monaten wiederholt. Stets zeigte sich ein deutliches Wachsen der Emanationsfähigkeit. Eine Lsg., deren Thorium als Oxalat gefällt wurde, zeigte dieses Anwachsen nicht, ebenso wenig ein Radiothorpräparat. Aus dem Alter der Thorpräparate u. ihrem Radiumgehalt konnte die Bildungs-, bezw. Zerfallskonstante des Radiums ungefähr geschätzt werden. Die Halbperiode ergab sich im Mittel aus 3 Verss. zu ungefähr 3000 Jahren, also der Größenordnung nach übereinstimmende mit dem RUTHERFORDschen Werte 2600 Jahren, dagegen abweichend von RAMSAY und CAMERON (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1266; C. **1907**. II. 1150), die aus der Volumenabnahme der Radiumemanation 236 Jahre berechnet hatten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4415—20. 9/11. [30/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst.) SACKUR.

G. Rümelin, *Über die Periode der Radiumemanation.* (Physikal. Ztschr. **8**. 803—5. — C. **1907**. II. 1592.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Levin, *Notis über den Radiumgehalt von Uranpräparaten.* Verschieden alte Uranpräparate werden in der üblichen Weise auf ihren Ra-Gehalt untersucht. Aus den gemessenen Aktivitäten werden die von den Uranlagg. abgegebenen Emanationsmengen durch Vergleich mit einer $RaBr_2$-Lsg. von bekanntem Gehalt ($0{,}158 \times 10^{-6}$ g Ra pro ccm) bestimmt. Der Ra-Gehalt der U-Präparate ist ihrem Alter nicht proportional. Vielmehr scheinen die Präparate bei der Darst. in verschiedenem Maße

vom Ra befreit zu sein. Bei einem Körper ist die zweite Krystallisation dreimal so aktiv wie die erste! Frisch bezogene, „reine“ U-Präparate besitzen einen erheblichen Ra-Gehalt. Die Unters. älterer Präparate bietet wenig Aussicht zur Entscheidung der Frage, ob Ra aus U entsteht. — Ein Aktiniumpräparat wird untersucht, dessen Lag. vor der Messung 45 Tage verschlossen gestanden hatte. Halbierungszeit der Emanation 373 Tage. Die B. einer langlebigen Emanation, wie sie Giesel an starken Aktiniumpräparaten beobachtete, war nicht nachzuweisen. (Physikal. Ztschr. 8. 802—3. 1/11. [18/9.] 1907. Göttingen. Inst. f. anorgan. Chem.)
W. A. Roth-Greifswald.

I. Kablukow, *Über Wechselwirkungen zwischen Silbernitrat und Halogensalzen des Kaliums in Abwesenheit eines Lösungsmittels.* Bereits 1905 (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 355) hatte Vf. in einer vorläufigen Notiz darauf hingewiesen, daß beim Auflösen von KCl, KBr u. KJ in geschmolzenem $AgNO_3$ eine Wechselwrkg. zwischen diesen Salzen stattfindet, infolge deren die homogene Schmelze sich allmählich in zwei Schichten trennt, von denen die untere aus reinem Halogensilber besteht. Diese Rk. verläuft deshalb vollständig, da das gebildete Halogensilber in den Alkalinitraten unl. ist und aus dem Reaktionsgemisch ausgeschieden wird. Zur genaueren Prüfung dieser Beobachtung hatte Vf. die Erstarrungsdiagramme folgender Systeme: $AgNO_3 + AgCl$, $AgNO_3 + AgBr$, $AgNO_3 + AgJ$, $AgNO_3 + KCl$, $AgNO_3 + KBr$ u. $AgNO_3 + KJ$ bestimmt u. erhielt dabei folgende Zahlenwerte:

System $AgNO_3 + AgCl$.

Mol.-% AgCl:	0	1,47	3,25	6,16	7,33	9,53	10,87	12,46	14,99
Erstarr.-Temp:	207,2°	204,9°	201,8°	197,3°	195,0°	190,6°	187,8°	185,0°	179,8°

System $AgNO_3 + AgBr$.

Mol.-% AgBr:	0	1,01	4,96	9,48	11,12	12,38	15,06	18,15	18,75
Erstarr.-Temp.:	207,2°	205,6°	199,2°	190,4°	186,6°	183,8°	177,0°	169,0°	167,0°

Mol.-% AgBr:	20,20	25,74	29,45	32,02	34,04	36,90	40,75	45,04	60,70
Erstarr.-Temp.:	163,5°	166,0°	175,0°	179,0°	182,8°	186,0°	191,2°	194,0°	222,0°

System $AgNO_3 + AgJ$.

Mol.-% AgJ:	0	0,81	2,41	4,53	6,54	11,64
Erstarr.-Temp.:	207,2°	205,8°	203,4°	198,4°	194,0°	180,4°

System $AgNO_3 + KCl$.

Mol.-% KCl:	0	1,82	3,83	10,26	11,65	22,08	23,77
Erstarr.-Temp.:	207,2°	201,9°	194,0°	164,0°	158,8°	190,0°	215,0°

System $AgNO_3 + KBr$.

Mol.-% KBr:	0	6,64	9,64	10,10	11,85	12,86	14,79	16,13	18,64
Erstarr.-Temp.:	207,2°	180,6°	163,5°	157,0°	149,0°	141,7°	148,0°	160,6°	173,4°

System $AgNO_3 + KJ$.

Mol.-% KJ:	0	1,17	3,70	10,4	14,0	17,4	26,7
Erstarr.-Temp.:	207,2°	204,2°	194,2°	152,2°	118,0°	171,0°	(215,0°)

Berechnet man aus diesen Daten die entsprechenden molekularen Gefrierpunktserniedrigungen, so zeigt sich, daß diejenigen in den letzten 3 Systemen fast doppelt so groß sind wie in den korrespondierenden drei ersten Systemen — ein Beweis dafür, daß die Umwandlung $AgNO_3 + KX \rightleftharpoons AgX + KNO_3$ fast vollkommen verläuft. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 914—22. 26/10. 1907. Moskau. Lab. d. Landw. Hochsch.)
v. Zawidzki.

A. Byk, *Die Absorption komplexer Kupferverbindungen im Violett und Ultra-*

violett; über färbende Wirkungen von Schwermetallen. Die Absorption komplexer Kupferverbindungen entspricht zwei Einflüssen: 1. der Eigenfarbe des Kupferatoms, 2. der Bindung des Kupfers in der komplexen Verbindung. Da die atomistische Absorption hauptsächlich im roten Teile des Spektrums liegt, während die „Bindungsfärbung" nur im ultravioletten Teil sich geltend macht, läßt sich die letztere getrennt untersuchen. Zu diesem Zwecke photographiert Vf. mittels Quarzspektrographen das ultraviolette Absorptionsspektrum einer Reihe von hydroxylhaltigen Verbb., denen NaOH u. Cu-Salz zugesetzt wurde. Die Lichtintensität ist dadurch definiert, daß ein Eisenspektrum benutzt wurde und die Absorptionsgrenze für 10%ige $CuSO_4$-Lsg. in 1 cm Schichtdicke 272 $\mu\mu$ betrug. Die Verbb. werden in 7 verschiedenen Konzentrationen untersucht, alle unterhalb der Grenze, bei der Kupfersulfat völlig dissoziiert ist. Wie durch besondere Vorverss. festgestellt wird, (Zusammenfallen der Absorptionsgrenzen für $CuCl_2$-, für $CuBr_2$- u. $CuSO_4$-Lsgg.), ist dies für die voliegenden Verss. praktisch bei $^1/_{64}$-n. Lsgg. der Fall. Von den für die 7 untersuchten Konzentrationen angegebenen Absorptionsgrenzen seien hier nur die für eine Konzentration, nämlich für Lsgg., die in 25 Litern 1 g-Atom Cu, 40 Mol. Alkali u. 10 Mol. von Glycerin, resp. die äquivalente Menge von einer der folgenden untersuchten hydroxylhaltigen Verbindungen enthielten, wiedergegeben: 1. *Kupfersulfatlsg.* allein 273 $\mu\mu$; 2. *Wasser* (konz. NaOH) 234 $\mu\mu$ (alles Cu war ausgefällt); 3. *Äthylenglykol* 340,2 $\mu\mu$; 4. *Glycerin* 364,5 $\mu\mu$; 5. *c-Erythrit* 369,1 $\mu\mu$; 6. *Adonit* 355,2 $\mu\mu$; 7. *d-Mannit* 356,5 $\mu\mu$; 8. *Glykolsäure* 339,1 $\mu\mu$; 9. *d- + l-Milchsäure* 345,4 $\mu\mu$; 10. *(d- + l-)α-Oxybuttersäure* 354,7 $\mu\mu$; 11. *d- + l-Glycerinsäure* 350,0 $\mu\mu$; 12. *l-Äpfelsäure* 342,3 $\mu\mu$; 13. *Citronensäure* 350,0 $\mu\mu$; 14. *d-Weinsäure* 355,8 $\mu\mu$; 15. *Traubensäure* 355,1 $\mu\mu$; 16. *Saccharose* 371,6 $\mu\mu$; 17. *Milchinvertzucker* 372,1 $\mu\mu$; 18. *d-Glucose* 362,1 $\mu\mu$; 19. *d-Galactose* 362,2 $\mu\mu$; 20. *d-Fructose* 361,8 $\mu\mu$; 21. *Rhamnose* 399,6 $\mu\mu$; 22. *Chinasäure* 355,8 $\mu\mu$ zeigt sichtbare Farbenunterschiede für verschiedene Konzentrationen; 23. *Quercit* 355,3 $\mu\mu$; 24. *i-Inosit* 382,6 $\mu\mu$; 25. *Salicylsäure* 451,8 $\mu\mu$. Die Absorptionsgrenze von salicylsaurem Na 358,5 $\mu\mu$ wird durch die Komplexbildung mit Cu bis in den sichtbaren Teil des Spektrums hinaus verschoben; die komplexen Kupferoxydalkalisalicylate sind daher, (da die atomistische Absorption des Cu sich superponiert), grün gefärbt. Bei größerer Verdünnung tritt, (durch die Absorption nachweisbar), Hydrolyse und daher Verfärbung ein. 26. *(d- + l-)Mandelsäure* 356,0 $\mu\mu$ — (dagegen ohne Cu-Zusatz 275,5 $\mu\mu$). — Die freien Hydroxylverbb. mit Ausnahme von 25. u. 26. haben Absorptionsgrenzen zwischen 235 und 250 $\mu\mu$.

Aus diesen Messungen geht hervor: Durch Eintritt von Cu an Stelle von H in *Hydroxylgruppen* (wahrscheinlich in Form von $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!\!Cu$) wird die *ultraviolette Absorption* dieser Verbb. oft um 100 $\mu\mu$ nach dem sichtbaren Teil des Spektrums zu verschoben. Cu wirkt also absorptionsvermehrend, als Bathochrom. Zugleich läßt sich die Gültigkeit des Satzes von der gegenseitigen Verstärkung zweier Bathochrome mehrfach zeigen: Eine solche Absorptionsverstärkung tritt ein durch Wechselwirkung von mehreren bathochromen Cu-Atomen untereinander entweder bei Vermehrung ihrer Anzahl im Molekül (Einführung neuer OH-Gruppen in den Reihen 3, 4, 5, 6 und 7, oder 8 und 11, oder 20,7) oder bei bloßer Annäherung derselben untereinander (die strukturisomeren Fälle 20—18 oder 19—18 oder Ringschluß 7—24). Diese Absorptionsverstärkung kann aber auch durch Wechselwirkung mit einem organischen Bathochrom eintreten (vgl. die Reihen 8, 9, 10, 26, ferner 26, 25). Vermehrung des Hydroxylkörpers dagegen, oder Vermehrung von freiem NaOH vermindert im allgemeinen die Absorption entsprechend dem Massenwirkungsgesetz. Es gelten also für die komplexen Kupferverbb. die Regeln der organischen Farbchemie. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 1—75.

29/10. [Juli.] 1907. Berlin. Techn. Hochschule. Lab. für Photochem. u. Spektralanalyse.) BRILL.

C. Gialdini, *Über einige komplexe Salze des Iridiums. Iridiumoxalate.* In den komplexen Salzen des Iridiums tritt dieses hauptsächlich als Ir''' auf, das danach als die stabilste Form anzusehen ist. Die dargestellten *Oxalate* entsprechen auch der allgemeinen Formel $Ir(C_2O_4)_3M_3$, in der M ein einwertiges Metall bedeutet. Das benutzte Iridium mit 99,8% Ir stammte von HERAEUS-Hanau. Zur Darst. der Oxalate ging Vf. von $IrO_2,2H_2O$ aus, bei dessen Bereitung nach der Gleichung: $IrCl_4 + 4KOH = IrO_2,aq + 4KCl + 2H_2O$ es sich empfiehlt, die Fl. im Wasserbade unter Zusatz einer ziemlich verd. frisch bereiteten Lsg. von HOCl zu erhitzen. Das so erhaltene, mit w. W. dekantierte *Iridiumoxyd* wird mit etwas überschüssiger reiner Oxalsäure am Rückflußkühler direkt 30—35 Stunden erhitzt, wobei unter CO_2-Entw. nach der Gleichung: $2IrO_2 + C_2O_4H_2 = Ir_2O_3 + H_2O + 2CO_2$ Reduktion eintritt, und die übrigbleibende Oxalsäure sich mit dem Ir_2O_3 zu der komplexen *Sesquiiridooxalsäure*, $Ir(C_2O_4)_3H_3$, vereinigt nach dem Schema:

$$Ir_2O_3 + 6C_2O_4H_2 = 2Ir(C_2O_4)_3H_3 + 3H_2O.$$

K-Salz, $Ir(C_2O_4)_3K_3,4H_2O$. Die Lsg. der S. wird mit K_2CO_3 neutralisiert, etwas eingedampft behufs Abscheidung des Kaliumoxalats, im Filtrat neues K_2CO_3 bis zur schwach alkal. Rk. hinzugefügt und von neuem eingeengt. Gelbe, trikline Krystalle, 2 Mol. W. bei 100° und die anderen bei 120° verlierend, gegen 160° sich auf einmal unter geringer Flammenerscheinung zers. unter CO_2-Entw., sll. in w., wl. in k. W., unl. in A. und Ä., mit kons. HNO_3 und HCl sich unter Rotfärbung zers.; mit sd. kons. Alkalien färbt sich die Fl. zuerst gelb, dann rot, bis sich bei weiterem Kochen schwarzes Iridiumoxyd niederschlägt, das sich in überschüssigem Alkali unter Blaufärbung löst; beim Verdünnen fällt das Oxyd wieder aus, das alsdann unter Violettfärbung in Lsg. geht. Beobachtete Formen: *a* {100}, *b* {010}, *c* {001}, *m* {110}, *r* {112}, *n* {011}, *q* {0$\bar{1}$2}; $a:b:c = 0{,}7319:1:0{,}9565$. $\alpha = 88°\,34'\,37''$. $\beta = 94°\,30'\,12''$. $\gamma = 57°\,1'\,18''$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 551—61. 20/10. 1907. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

C. Gialdini, *Weitere Untersuchungen über einige komplexe Salze des Iridiums. Iridooxalate.* (Vgl. vorst. Ref.) Ag-Salz, $Ir(C_2O_4)_3Ag_3,3H_2O$. B. aus einer gut gekühlten Lsg. des entsprechenden K-Salzes durch Silberacetatlsg. Gelbe, lange Nadeln (aus W.), beim Erhitzen auf dem Pt-Blech sich allmählich rot färbend und gegen 145—150° plötzlich heftig explodierend; beim langsamen Erhitzen bei 110° alles W. verlierend und selbst bei 130° noch nicht explodierend; die wss. Lsg. des Salzes zers. sich zum Teil beim Erhitzen, sowie bei Einw. von Licht, von verd. Mineralsäuren oder Basen. Die kryoskopischen Bestst. in W. ergaben für das Ag-Salz ein mittleres Mol.-Gew. von 211,9; dieser Wert entspricht etwa $^1/_4$ des berechneten Wertes für $Ir(C_2O_4)_3Ag_3$, so daß also das Ag-Salz in wss. Lsg. in die 4 Ionen $[Ir(C_2O_4)_3]$-Ag-Ag-Ag, d. h. also in das komplexe Anion, den Iridoxalrest und die 3 Ag-Ionen gespalten ist. — *Pyridinsalz*, $[Ir(C_2O_4)_3](C_5H_5N)_3,3H_2O$. B. bei Einw. von mit HCl gesättigtem Pyridin auf die gesättigte wss. Lsg. von Kaliumiridooxalat. Dünne, hexagonale, rote Blättchen, das Krystallwasser bei 115° verlierend, beim Erhitzen auf dem Pt-Blech unter Entw. dichter Dämpfe schm., sll. in W., mit kons. Säuren sich zers. und mit Alkalien unter Pyridinentw. die entsprechende Base bildend. — Ba-Salz, $[Ir(C_2O_4)_3]_2Ba_3,5H_2O$. B. aus einer kons. k. Lsg. des entsprechenden K-Salzes durch eine $BaCl_2$-Lsg. Hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, swl. in w. W., mit kons. Säuren sich schnell zers., unter schwacher Explosion verbrennend. — Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, daß

das Iridium in seiner dreiwertigen Form, analog anderen dreiwertigen Metallen, sehr beständige komplexe Oxalate der allgemeinen Formel $Me'''(C_2O_4)_3Re_3$ bildet. Vf. gedenkt noch, die freie S. $Ir(C_2O_4)_3H_3$ rein darzustellen und auch Oxalate vom zwei-, bezw. vierwertigen Ir zu gewinnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 648—55. 3/11. 1907.) ROTH-Cöthen.

N. Puschin, *Das Potential und die Natur metallischer Legierungen.* IV. (Forts. von C. **1907**. I. 1724; II. 1315. 2026.) Bleilegierungen. a) *Legierungen des Bleies mit Kupfer* ergaben folgende EMKK.:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbCu_x$.							
Atom-% Cu	15	59	69	77	90	95	100
π_x in Millivolt . . .	0	1	1	4	7	6	400.

Aus denselben folgt, daß Pb mit Cu weder chemische Verbb. noch feste Lagg. bildet, was ebenfalls aus den Unterss. von HEYCOCK u. NEVILLE folgt. — b) *Legierungen des Bleies mit Silber.* Ihre EMKK. waren:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbAg_x$.							
Atom-% Ag	25	55	75	80	85	98	100
π_x in Millivolt . . .	0	0	2	1	2	480	650.

Sie weisen darauf hin, daß von Seite des Ag sich feste Lagg. des Pb in Ag bilden, deren maximale Konzentration nicht festgestellt wurde. — c) *Legierungen des Bleies mit Wismut* ergeben folgende EMKK., welche denjenigen des reinen Pb fast gleich kommen:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbBi_x$.								
Atom-% Bi	5	15	35	45	60	75	90	95	100
π_x in Millivolt . . .	—0,1	0,1	2,0	3,2	8,2	8,8	11,8	15,6	288,0.

Aus dem Verlauf dieser Potentialwerte würde folgen, daß von Seite des Bi sich feste Lagg. des Pb in Bi bilden, dagegen keine von Seite des Pb. Dies widerspricht aber den Ergebnissen pyrometrischer Unterss. von KURNAKOW u. PUSCHIN, welche darauf hinweisen, daß sich Bi in festem Pb bis zu einer Konzentration von 35 Atom-% Bi auflöst. Dasselbe folgt auch aus den Unterss. von KAPP (Dissert. 1901). Die Ursache dieses merkwürdigen Widerspruches zwischen den Ergebnissen der elektrometrischen und pyrometrischen Methode ließ sich nicht ermitteln. — d) *Legierungen des Bleies mit Antimon* zeigten folgende EMKK.:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbSb_x$.								
Atom-% Sb	6	8	15	20	25	35	45	60
π_x in Millivolt . . .	—0,6	—0,8	—0,7	—0,2	—0,6	—0,4	—0,5	0,2
Atom-% Sb	65	70	75	80	85	90	95	100
π_x in Millivolt . . .	2,7	0,6	12,4	6,5	6,7	153	168	184.

Aus denselben folgt, daß festes Sb bis zu 12 Atom-% Pb auflöst, was aber mit den mikr. Unterss. mit CHARPY nicht ganz übereinstimmt. — e) *Legierungen des Bleies mit Arsen.* Sie sind im allgemeinen leicht schmelzbar. Bis zu einem Gehalt von 15 Atom-% As sind sie weich, werden aber gegen 30 Atom-% As hart und spröde und weisen deutliche Krystallstruktur auf. Ihre EMKK. waren:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbAs_x$.							
Atom-% As	15	34	42	50	62	75	100
π_x in Millivolt . . .	0	—4	6,4	7,3	16,2	20,0	380,0.

Der Verlauf der Potentialkurve dieser Legierungen deutet darauf hin, daß sich

Pb in festem As auflöst. Dagegen liefert er keine Anhaltspunkte für die Existenz der von DESCAMPS (C. r. d. l'Acad. des sciences **86**. 1065) beschriebenen Verbb.: Pb_3As, PbAs und Pb_3As_4. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen neuerer Unterss. dieser Legierungen von SHEMTSCHUSHNY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 1283) und FRIEDRICH (Metallurgie **3**. 41; C. **1906**. I. 1147) überein. — Im allgemeinen folgt aus den Unterss. des Vfs., daß Pb mit As, Sb und Bi keine Atomverbb., dagegen aber feste Lagg. bildet.

Legierungen des Zinns mit den Metallen der Eisengruppe. Diese Legierungen wurden bis jetzt systematisch noch nicht untersucht. Vf. bestimmte ihre EMKK. in 1-n. KOH-Lagg., in welchen Sn weniger edel als die schwer schmelzbaren Metalle Cr, Mn, Fe, Co u. Ni erscheint. — a) *Legierungen des Zinns mit Nickel.* Durch Zusätze kleiner Mengen von Sn zu Ni u. ebenso durch Zusätze von Ni zu Sn wird die Härte dieser Metalle bedeutend erhöht. Dies erklärt sich dadurch, daß Ni mit Sn eine Verb. von rosavioletter Farbe SnNi bildet, die sehr spröde ist. Die EMKK. dieser Legierungen bestimmte Vf. in drei Elektrolyten, nämlich $SnCl_2$, $^1/_1$-n. H_2SO_4-Lsg. und $^1/_1$-n. KOH-Lsg. und bekam dabei folgende Werte:

Kette: a) Sn | $SnCl_2$ | $SnNi_X$. — b) Sn | $^1/_1$-n. H_2SO_4 | $SnNi_X$. — c) Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnNi_X$.

Atom-% Ni	12	20	23	34	45	47	48	50	52
a) π_X in Millivolt	0	0	—	0	2	—	3	1	20
b) π_X in Millivolt	—6	—1	—2	0	6	4	13	6	22
c) π_X in Millivolt	2	13	8	27	29	20	30	16	114

Atom-% Ni	52,8	55,2	56,3	63	65	75	80	87	100
a) π_X in Millivolt	46	280	325	280	258	216	211	196	222
b) π_X in Millivolt	54	370	420	360	280	260	281	280	385
c) π_X in Millivolt	157	370	460	440	—	500	(340)	448	465.

In allen drei Elektrolyten weisen Sn-Ni-Legierungen bei einem Gehalt von 50 Atom-% Ni einen plötzlichen Potentialsprung von 300—500 Millivolt auf, welcher auf die B. der Verb. SnNi hinweist. In $SnCl_2$- und H_2SO_4-Lagg. tritt noch eine ganz merkwürdige, bis jetzt noch nicht beobachtete, Erscheinung hinzu, daß nämlich diese Verb. SnNi einen niedrigeren Potential als ihre beiden Komponenten aufweist. — Die von GUILLET ausgesprochene Vermutung von der Existenz einer Verb. $SnNi_2$ wird vom Vf. als unbegründet bezeichnet. — b) *Die Legierungen des Zinns mit Kobalt* verhielten sich ganz analog den vorgehenden. Ihre EMKK. betrugen:

Kette: a) Sn | $^1/_1$-n. H_2SO_4 | $SnCo_X$. — b) Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnCo_X$.

Atom-% Co	20	35	40	45	49,6	51	52
a) π_X in Millivolt	8	7	4	29	114	—	200
b) π_X in Millivolt	6	10	17	31	46	300	435

Atom-% Co	53,1	56	60	65	75	80	100
a) π_X in Millivolt	214	365	294	—	191	179	142
b) π_X in Millivolt	405	—	345	305	—	280	360.

Der bei 50 Atom-% Co auftretende Potentialsprung weist auf das Zustandekommen der Verb. SnCo hin. Auch diese Verb. zeigt einen niedrigeren Potential als ihre beiden Komponenten (Minimum der Potentialkurve). — c) *Legierungen des Zinns mit Mangan*: Die physikalischen Eigenschaften dieser Legierungen verändern sich vielfach mit steigendem Gehalt von Mn. Bis zu 30—40 Atom-% Mn sind sie nämlich weiß u. weich, gegen 50 Atom-% Mn werden aber hart u. zugleich porös.

Bei weiterer Steigung des Mn-Gehaltes werden sie spröde und ihre Sprödigkeit erreicht bei 66 At.-% Mn ein Maximum. Dabei zeigt die betreffende Legierung ein erdiges Aussehen und zerfällt in Pulver beim Feilen. Gegen 75 At.-% Mn werden die Legierungen krystallinisch, hart und spröde. Ihre EMKK. betrugen:

Kette: Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnMn_x$.

Atom-% Mn:	20	33	50	55	63	65	66	68	73
π_x in Millivolt:	—10	—4	—4	16	37	33	51	46	44
Atom-% Mn:	75,5	75,6	77	78	80	84	86	90	100
π_x in Millivolt:	755	720	890	875	885	865	885	935	930

Die Potentialkurve dieser Legierungen weist bei 50 Atom-% Mn einen undeutlichen Sprung, welcher wahrscheinlich durch das Auftreten einer Verb. SnMn (?) bedingt ist. Weiter bei 75 Atom-% Mn tritt ein außerordentlich scharfer Potentialsprung von ca. 840 Millivolt auf, welcher die Verb. $SnMn_3$ kennzeichnet. — d) *Legierungen des Zinns mit Eisen.* Sie sind verhältnismäßig weich und gegen 80 Atom-% Fe zeigen einen körnigen, krystallinischen Bruch. Ihre EMKK. betrugen:

Kette: Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnFe_x$

Atom-% Fe:	15	25	33	40	50	60	66	74	75
π_x in Millivolt:	—1	2	3	2	6	2	8	13	8
Atom-% Fe:	78,5	82	84	84,3	86	87	90	93	100
π_x in Millivolt:	20	325	358	360	325	365	330	550	445

Der Verlauf derselben, insbesondere das Auftreten des plötzlichen Potentialsprunges gegen 80 Atom-% Fe ist beweisend für die B. der Verb. $SnFe_4$. — e) *Legierungen des Zinns mit Chrom* sind im allgemeinen sehr weich, dem Sn auffallend ähnlich. Erst bei sehr hohem Gehalt an Cr (gegen 90 Atom-%) werden sie hart u. spröde. Sie wiesen folgende EMKK. auf:

Kette: Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnCr_x$.

Atom-% Cr:	20	25	33	50	67	75	90	95,8	100
π_x in Millivolt:	—16	—2	—1	—1	—4	—3	—4	10	302

Der Verlauf derselben deutet darauf hin, daß Sn mit Cr weder chemische Verbb. noch feste Lsgg. bildet.

Allgemeine Schlußfolgerungen: Auf Grund der Unterss. der EMKK. der Legierungen von ca. 60 Metallpaaren, die nur teilweise veröffentlicht wurden, kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Methode der Potentialmessungen bei richtiger Handhabung ein schätzbares und vollkommen zuversichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung der Natur metallischer Legierungen bietet. Im speziellen, auf Grund der geschilderten Messungen, schließt Vf., daß die Tendenz, intermetallische Atomverbb. zu bilden, bei den verschiedensten Metallen stark entwickelt ist. Die Zus. dieser Atomverbb. entspricht meistenteils den üblichen Typen. Dabei verbinden sich die Metalle der ersten 3 Gruppen des periodischen Systems mit den Metallen der 6., 5. und teilweise auch der 4. Gruppe nach den Typen der entsprechenden Wasserstoffverbb. Dagegen die Atomverbb. der typischen Metalle untereinander, wie dies an den Legierungen der Bronze- u. Messinggruppe zu sehen war, widersprechen öfters den üblichen Anschauungen über die Wertigkeit dieser Metalle. Die Metallide des P, As, Sb, Se u. Te bilden ein natürliches Zwischenglied zwischen den eigentlichen Metallverbb. und ihren Sulfiden und Oxyden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 869—97. 26/10. 1907. Petersburg. Lab. d. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

A. Ssaposhnikow u. J. Kaniewski, *Härte und Mikrostruktur der Legierungen*

des Bleies mit Antimon. Vff. hatten die Härte der betreffenden Legierungen nach dem BRINELLschen Verf. bestimmt, indem sie eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser durch ein Gewicht von 100 kg in dieselben hineindrückten. Auf diese Weise erhielten sie folgende Härtewerte, ausgedrückt in Kilogrammen pro Quadratmillimeter:

% Sb:	0	2	4	6	8,3	10,4	12	13
Härte:	4,31	6,36	8,00	10,60	12,05	13,25	15,90	17,70
% Sb:	14	17	20	45	74,3	82,3	100	—
Härte:	15,90	13,25	15,90	18,75	21,20	27,60	39,80	—

Aus dem Vergleich dieser Zahlenwerte mit dem von ROLLAND GOSSELIN bestimmten Erstarrungsdiagramm dieser Legierungen ergibt sich, daß die eutektische Legierung (13% Sb) ein relatives Maximum der Härte aufweist. Ebenso zeigt dieselbe Legierung nach den Unterss. von CHARPY auch ein relatives Maximum des Kompressionswiderstandes. Auch zeigte sich die eutektische Legierung Härtungsfähig.

Die Mikrostruktur der betreffenden Legierungen entspricht vollkommen ihrem Erstarrungsdiagramm. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 901—7. 26/10. 1907. Petersburg. Lab. d. Artillerieakad.) v. ZAWIDZKI.

A. Ssaposhnikow u. M. Ssacharow, *Härte und Mikrostruktur der Legierungen des Cadmiums mit Zink.* Das besondere Verhalten der eutektischen Legierung der PbSb-Legierungen (siehe vorsteh. Ref.) veranlaßte die Vff. auch Legierungen anderer Metalle in dieser Hinsicht zu untersuchen. Zu dem Zwecke hatten sie nach dem BRINELLschen Verf. die Härte der CdZn-Legierungen bestimmt, indem sie in dieselben eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser durch den Druck von 500 kg hineinpreßten. Die erhaltenen Härtegrade, ausgedrückt in Kilogrammen pro Quadratmillimeter, waren folgende:

% Zn:	0	10	12,5	17,2	17,6	20	24,4	30	40
Härte:	15,9	31,5	33,0	36,8	38,8	34,5	32,2	27,2	31,2
% Zn:	50	60	70	79	80	81	82,2	90	100
Härte:	35,0	34,0	34,5	43,0	52,0	46	39,0	39,0	35,0

Auch in diesem Falle zeigte die eutektische Legierung (17,6% Zn) ein scharf ausgeprägtes Härtemaximum. Außerdem wurde aber noch ein zweites absolutes Härtemaximum bei der Legierung mit 80% Zn beobachtet, die sich aber weder durch ihr thermometrisches noch mkr. Verhalten irgendwie von den übrigen Legierungen unterscheidet. — Für die Elastizitätsgrenze derselben Legierungen, ausgedrückt in kg pro cm², wurden folgende Werte ermittelt:

% Zn:	0	3	10	17,2	20	30
Elastizitätsgrenze:	245	688	747	840	866	742
% Zn:	50	60	70	80	90	100
Elastizitätsgrenze:	778	750	775	745	698	750

Dieselben weisen in der Gegend des Eutektikums ebenfalls ein (absolutes) Maximum auf. Die mkr. Unterss. lieferten Anzeichen dafür, daß sich in der Gegend von 93—95% Zn feste Legg. bilden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 907—14. 26/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Artillerieakad.) v. ZAWIDZKI.

N. Konstantinow, *Über die Legierungen des Kobalts mit Kupfer.* Systematisch

wurden diese Legierungen erst von REICHARDT (Ann. der Physik [4] 6. 832) und nur in Bezug auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Die von REICHARDT bestimmte Leitfähigkeitskurve derselben besteht aus drei sich schneidenden geraden Linien, deren Schnittpunkte dem Auftreten zweier Arten von Mischkrystallen entsprechen. Vf. hatte die Erstarrungstemperaturen u. die Mikrostruktur dieser Legierungen untersucht. Das von ihm ermittelte Erstarrungsdiagram (s. Fig. 4) besteht aus vier besonderen Kurvenästen: AB, BC, CD und CE. Längs AB scheiden sich aus der Schmelze feste Lsgg. von Co in Cu aus. In *B* erreichen sie den maximalen Gehalt von 6,5 At.-% Co, u. treten neben ihnen die Co-reicheren Mischkrystalle von der durch Punkt *F* angezeigten Zus. auf. Von *B* an steigt die Erstarrungskurve bis *C* hinauf, in welchem Punkte ein Zerfall der Schmelze in zwei koexistente fl. Phasen stattfindet. Der weitere Verlauf der Erstarrungskurve von *D* nach *E* weist darauf hin, daß auch Cu in festem Co bis zu einem Maximalgehalt von 15 At.-% Cu l. ist. Die B. fester Lsgg. in den Konzentrationsintervallen AC u. DE wurde durch die Unterss. der Mikrostruktur der entsprechenden Legierungen vollkommen bestätigt. Dagegen trat die Schichtenbildung in dem Konzentrationsintervall CD nur auf Schliffen solcher Legierungen deutlich hervor, denen man kleine Mengen von Kohlenstoff zugesetzt hat. Die Ergebnisse der REICHARDTschen Unterss. wurden also im allgemeinen bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 771—77. 1/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) v. ZAWIDZKI.

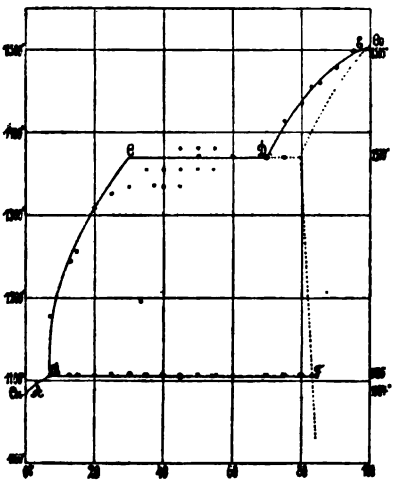


Fig. 4.

Organische Chemie.

M. Tiffeneau, *Die strukturellen Umlagerungen in der organischen Chemie.* Vf. versteht unter dieser Bezeichnung solche Umlagerungen, welche durch Wanderungen von Kohlenstoffradikalen hervorgerufen werden und infolgedessen Veränderungen des ursprünglichen Kohlenstoffskelettes bedingen. Eingeteilt werden diese Umlagerungen in 2 Gruppen, je nachdem ob der sich umlagernde Körper im Laufe der die Wanderung bedingenden Rk. seine Formel ändert oder nicht. Man unterscheidet daher Kohlenstoffwanderungen in beständigen und unbeständigen Molekülen.

I. Wanderungen in beständigen Molekülen. Diese Wanderungen werden durch die Notwendigkeit des Überganges in eine beständigere Form hervorgerufen. 1. Umwandlung der ungesättigten Verbb. in gesättigte: Carbylamine in primäre Amine (NEF), Äthoxystyrol in Phenylbutanon (CLAISEN). 2. Umwandlung des Oxydsauerstoffs in Ketonsauerstoff: Tetrasubstituierte Äthylenoxyde in Pinakoline, Benzilumlagerung. 3. Umwandlung der sekundären oder tertiären aromatischen Amine in primäre oder sekundäre Amine: Übergang des Methylanilins in p-Toluidin, der N-Alkyl- und N-Acidylpyrrole in C-Alkyl- und C-Acidylpyrrole, des Phenylhydroxylamins in p-Aminophenol; Benzidinumlagerung etc.

II. Kohlenstoffwanderungen in unbeständigen Molekülen. Der Mechanismus dieser Wanderungen ist wegen der Unbeständigkeit des Moleküls schwer verständlich. Vf. stellt sich vor, daß die Rk. an einem oder mehreren Elementen des Moleküls gewisse Substituenten losreißt: die so in Freiheit gesetzten Valenzen können demnach nur noch durch einen intramolekularen Austausch abgesättigt werden.

1. Kohlenstoffwanderung durch Freimachung von 2 Valenzen an demselben Element (Kohlenstoff oder Stickstoff): Kohlenstoff: a) Freimachung durch Austritt von Halogenwasserstoff: Umwandlung des a. Diphenylchloräthylens in Tolan (BATTENBERG), des Methyl-ω-bromstyrols in Phenylallylen (TIFFENEAU), des a. Diphenylchloräthans in Stilben (HEPP), des Bromderivates des Pinakolinalkohols in Tetramethyläthylen (COUTURIER). — b) Freimachung durch Austritt von W.: Vf. bezeichnet diesen Vorgang mit *Retropinakolinumlagerung*, weil hier eine Rückkehr zum s. Typus vorliegt, während die Pinakolinumlagerung zum a. Typus führt: von dieser Art wäre die Umwandlung des Pinakolinalkohols in Tetramethyläthylen durch Wasseraustritt (DELACRE), diejenige der Phenyloxypivalinsäureester (BLAISE und COURTOT) durch Wanderung des Carboxyls:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOR \longrightarrow C_6H_5\cdot \underset{\|}{C}\cdot C(CH_3)_2\cdot COOR \longrightarrow C_6H_5\cdot C(COOR):C(CH_3)_2,$$

oder diejenige der Oxypivalinsäureester (BLAISE und COURTOT) durch Wanderung einer Methylgruppe. — Stickstoff. a) Freimachung durch Austritt von Halogenwasserstoff, W. oder 2 N: HOFMANN-STIEGLITZsche u. BECKMANNsche Umlagerungen.

2. Kohlenstoffwanderungen durch Freimachung von 2 Valenzen an 2 benachbarten oder entfernten Elementen. Tetrasubstituierte Typen: Notwendige Wanderungen. a) Pinakolinumlagerungen, b) Umlagerungen in der Campherreihe. — Nicht tetrasubstituierte Typen: Wanderungen, welche nicht aus strukturellen Gründen notwendig sind: a) AUWERSsche Umlagerungen. b) Umlagerungen der Phenylgruppe: Übergang der aromatischen α-Glykole oder Halohydrine in die korrespondierenden Aldehyde oder Ketone durch Austritt von 1 Mol. W. oder Halogenwasserstoff (TIFFENEAU), Umlagerung des Hydrobenzoins (BREUER und ZINCKE) oder dessen Homologen (TIFFENEAU und DORLENCOURT). — Vf. hat außerdem nachgewiesen, daß diese Umlagerungen einzig und allein durch die Wanderung eines aromatischen Radikals hervorgerufen werden, und daß dieselben nur dann stattfinden, wenn die ursprüngliche Verb. in der Nachbarschaft des wandernden Radikals eine OH-Gruppe enthält, welche im Laufe der Rk. nicht abgespalten wird, wie dies bei den Halohydrinen der Formel:

$$R\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CHJ\cdot R' - HJ = R\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot R',$$

oder beim Hydrobenzoin oder auch bei gewissen trisubstituierten Glykolen:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot C_6H_5 - H_2O = CHO\cdot CH(C_6H_5)_2$$

der Fall ist.

In bezug auf den Mechanismus teilt also Vf. die Strukturwanderungen in 2 Klassen ein: in die erste (Wanderungen in den beständigen Molekülen) gehören alle Fälle, wo die Wanderung sich ohne Anlagerung oder Abspaltung vollzieht und zu einem Körper von gleicher prozentualer Zus. wie diejenige des Ausgangsprod. führt. Zur zweiten Klasse (Wanderung in den unbeständigen Molekülen) rechnet Vf. diejenigen Fälle, in denen die Umlagerung durch eine Abspaltung hervorgerufen wird; er nimmt an, daß die Abspaltung der Wanderung vorausgeht, und daß infolgedessen die umlagernde Rk. zwei wahrscheinlich gleichzeitig ver-

laufende Phasen umfaßt, eine Anfangsphase der Desaturation und eine Endphase der Reorganisation. (Revue générale des Sciences pures et appliquées **18**. 583—94. 30/7. 1907; Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

F. M. Jaeger, *Ein Beitrag zur Theorie von Barlow und Pope.* Die Theorie von BARLOW u. POPE (Trans. of Chem. Soc. **89**. 1675; C. **1907**. II. 1050), welche den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution der festen Körper und ihren Krystallformen abzuleiten versucht auf Grund der sterischen Verhältnisse der jene zusammensetzenden Atome und Radikale, indem sie die Volumina der Wirkungssphären der einzelnen Atome in jeder chemischen Verb. proportional deren Valenzzahl setzt, sagt auch bestimmte Formanalogien voraus für den Fall, daß die einander vertretenden Radikale sich um eine paare Zahl von Valenzeinheiten unterscheiden. Vf. bestätigt jetzt die auf Grund der Theorie von POPE vorausgesagte Formanalogie zwischen Saccharin und Phthalimid, bei denen die Substitution von SO_2 durch CO keine merkliche Abänderung der krystallographischen Molekularanordnung zur Folge haben durfte. — *Phthalimid*, kleine, sehr stark lichtbrechende, farblose, stark glänzende, monoklin-prismatische Nädelchen, 1,4913 : 1 : 0,4967, $\beta = 91^\circ\ 18^1/_2{}'$. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}. Das Saccharin hat 1,3565 : 1 : 0,4298, $\beta = 94^\circ\ 3'$. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 61—64. 12/11. 1907. Zaandam.) ETZOLD.

A. Mailhe, *Über die neue Hydrogenationsmethode mittels fein zerteilter Metalle.* Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit zeigt Vf., wie die H-Anlagerung nach SABATIER und SENDERENS ausgeführt wird, wie die Apparate beschaffen sind, und die fein verteilten Metalle gewonnen werden. Ferner weist er auf die Vorsichtsmaßregeln hin, die zur Verhütung des Absterbens des „Metallfermentes" zu beachten sind; dieselben bestehen vor allem in der Verwendung von völlig reinem H und Ni und sorgfältigem Ausschluß von Halogen. Im zweiten Teil der Arbeit teilt Vf. die bei der Hydrierung ungesättigter acyclischer und cyclischer Moleküle von *organischen Verbindungen* durch einfache Anlagerung von H gewonnenen Resultate mit. Über das Verf. selbst und die mit demselben erzielten Ergebnisse ist, soweit dieselben in der vorliegenden Abhandlung besprochen werden, im C. bereits a. a. O. eingehend berichtet worden. Erwähnt sei noch, daß nach neueren, bisher noch nicht veröffentlichten Verss. sich auch *Allylalkohol* durch H-Anlagerung bei 130—150° unter B. von *Propanol* und *Propanal* sättigt; letztere Verb. entsteht infolge einer geringen Umlagerung von H im Propenol. Den Schluß der Arbeit bildet ein zusammenfassender Bericht über die verschiedenen Anwendungsformen der Rk. von SABATIER, über die im C. bereits a. a. O. berichtet worden ist. (Chem.-Ztg. **31**. 1083—84. 30/10. 1096—98. 2/11. 1117—18. 9/11. 1146—47. 16/11. 1158—60. 20/11. 1907. Toulouse.) DÜSTERBEHN.

Wl. Ipatjew und **W. Sdzitowecki**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. — Katalytische Isomerisation der Butylene. XII.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 897—901. — C. **1907**. II. 133.) LUTZ.

E. Orlow, *Über die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd und die Darstellung des Formalins* (I.). Der Vf. hat diese Umwandlung nach dem Kontaktverfahren studiert und eine Reihe von Verss. mit verschiedenen Katalysatoren, wie Kupfer, Platin, die niederen Vanadinoxyde, Koks mit frisch reduziertem Kupfer durchsetzt etc., vorgenommen. Durch Methylalkohol von verschiedenem Prozentgehalt wurde bei verschiedenen Temperaturen ein Luftstrom geleitet, dessen Menge durch eine Gasuhr gemessen wurde. Das Gemisch aus Luft und CH_3OH wurde über den Katalysator bei 30—45° in einigen Fällen auch bei höheren Temperaturen,

geleitet. Die besten Resultate konnten erhalten werden, wenn die Luftmenge 2,33—2,66 l pro Minute betrug. Der Methylalkohol ist am besten so weit anzuwärmen, daß pro Liter durchgeleiteter Luft etwa 0,5—0,8 g CH_3OH mitgenommen werden. In den ausströmenden Gasen fand man neben CO_2 und CO, manchmal Sauerstoff, häufig Wasserstoff. — Auf Grund der Gasanalyse erscheint die Umwandlung von CH_3OH in CH_2O nicht mehr als einfache Oxydationsreaktion. Sie ist vielmehr komplizierter Natur, indem einige Rkk. nebeneinander vor sich gehen:

$$\text{I. } CH_3OH = CH_2O + H_2;\quad H_2 + O = H_2O;$$
$$\text{II. } CH_2O = CO + H_2;\quad H_2 + O = H_2O;\quad CO + O = CO_2.$$

Berechnet man die Mengen CO_2, CO und CH_2O auf CH_3OH, so erhält man die Konstante der anfänglichen Zers. k_1, welche für Kupfer meistens zwischen 0,5 u. 0,6 liegt; für Vanadiumoxyde ist sie 0,5, für Pt größer als 0,5. Berechnet man CH_2O auf CH_3OH, so erhält man eine zweite Konstante k_2, welche die Ausbeute an CH_2O charakterisiert. Die Differenz $k_1 - k_2$ gibt den Betriebsverlust an. Die Größe k_1 hängt nicht vom Prozentgehalt des CH_3OH ab, sondern nur von der Natur und Schichtenlänge der Kontaktsubstanz, von ihrer Temperatur und von der Bewegungsgeschwindigkeit des Gemisches von CH_3OH u. Luft. Auch der Prozentgehalt der Luft an CH_3OH ist von Bedeutung; man darf ihn nicht zu sehr vergrößern, sondern hat ihn in den oben bezeichneten Grenzen zu halten. — Der Betriebsverlust hängt gleichfalls von der Natur der Kontaktsubstanz, ihrer Temperatur und Schichtenlänge ab; ebenso ist die Durchgangsgeschwindigkeit des Gas-Dampfgemisches von Einfluß. Der Maximalwert ist 0,26—0,25. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 855—68. 30/10. [8/3.] 1907. Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.)
LUTZ.

G. Prunier, *Beitrag zur Kenntnis der Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin. Theoretische und praktische Betrachtungen über das Calciumglycerophosphat und über einige andere, neuere Metallglycerophosphate.* Vf. berichtet im Auszug (zum Teil nur Inhaltsangabe) über seine Esterifizierungsverss. mit 85- und 60%ig. H_3PO_4 und Glycerin von 30 und 28° Bé. bei 110, 130 und 150° unter n. und vermindertem Druck. Unter vermindertem Druck ist die Esterifizierungsgrenze für die 60- und 85%ig. H_3PO_4 bei 110, 130 und 150° nahezu die gleiche (etwa 80%), dagegen wächst die Esterifizierungsgeschwindigkeit beträchtlich mit der Temperatur von 24 Stdn. bei 110° auf 12 Stdn. bei 130° und auf 8 Stdn. bei 150°. Die Esterifizierungsgeschwindigkeit nimmt unter n. Druck ebenfalls mit steigender Temperatur zu, dagegen nehmen die Esterifizierungsgrenzen ab; so sinkt diese Grenze für 85%ig. H_3PO_4 und Glycerin von 30° Bé. von 75,8% bei 110° auf 60,9% bei 130° und auf 49,4% bei 150°, bezw. für 60%ig. H_3PO_4 und Glycerin von 28° Bé. von 78 auf 66,4 und 61,9%. Bei den raschen Esterifizierungen, also bei höherer Temperatur und vermindertem Druck oder großer Verdampfungsoberfläche, ist der Diester das Hauptprod. der Rk., während der Monoester hauptsächlich bei der langsamen Esterifizierung und der Triester vor allem bei sehr hoher Temperatur entsteht. Zum Schluß teilt Vf. ein Verf. zur technischen Gewinnung von Calciumglycerophosphat und eine Methode zur Darst. von Mercuro- und Mercuriglycerophosphat mit. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1046—48. 20/10.—5/11. 1907.)
DÜSTERBEHN.

I. Bewad, *Über die Einwirkung von Alkylsinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 947—73. — C. **1907**. II. 681.)
LUTZ.

Paul Abelmann, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Tiglinaldehyd.* Läßt man $CH_3 \cdot MgBr$ 24 Stdn. auf eine äth. Tiglinaldehydlsg.

reagieren und vers. dann mit Eis + verd. H_2SO_4, so erhält man das *Methyl-3-penten-2-ol-4*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, als bewegliche, stark und etwas stechend riechende Fl. vom Kp. 139—141°. — Bei 7-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140—145° bildet sich das *Acetat*, $C_8H_{14}O_2$, als angenehm süßlich riechende Fl. vom Kp. 153—155°. — *Methyl-3-hexen-2-ol-4*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Tiglinaldehyd und $C_2H_5 \cdot MgBr$; stechend riechende Fl.; Kp_{30}. 95°, Kp_{760}. 154 bis 155°. — *Acetat*, $C_9H_{16}O_2$. Angenehm süßlich riechende Fl.; Kp. 167—170°. — *Dimethyl-2,6-octen-6-ol-5*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Tiglinaldehyd und Isoamylmagnesiumbromid; nicht unangenehm riechende Fl. vom Kp. 202—204°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4589—90. 23/11. [12/11.] 1907. München. Chem. Lab. von BENDER und HOBEIN.) STELZNER.

Heinrich Goldschmidt u. Olaf Ûdby, *Über Esterbildung*. Die Verss. GOLDSCHMIDT u. SUNDES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 711; C. **1906**. I. 1088) werden in völlig wasserfreiem A. und in A.-W.-Gemischen von bekanntem W.-Gehalt fortgesetzt. Wie namentlich aus den eingehenden Verss. KAILANs (Monatshefte f. Chemie **27**. 543 u. **28**. 115; C. **1906**. II. 777 u. **1907**. I. 1323) hervorgeht, ist die Gleichung einer Rk. erster Ordnung für die Esterbildung nicht streng giltig, es muß der Einfluß des W. berücksichtigt werden. Die Katalyse der Esterbildung durch Wasserstoffion läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß entweder 1. $H^{\cdot}$ sich an die zu veresternde S., oder 2. an den A. zu einem komplexen Ion anlagert, nach erfolgter Umsetzung wieder frei wird u. wieder das Zwischenprod. bildet etc. Zwischen den Möglichkeiten 1. und 2. läßt sich entscheiden, wenn man die Wrkg. des Zusatzes kleiner Mengen W. untersucht. Wie Vf. zeigt, gelangt man im Fall der Annahme 1.: B. eines komplexen Ions Säure-$H^{\cdot}$ zu einer Geschwindigkeitsgleichung, die verlangt, daß in gleichen Zeiten gleichviel umgesetzt wird, unabhängig von der Konzentration a der zu veresternden S. Das ist nach den Verss. KAILANs und des Vfs. **nicht** der Fall; es wird umsomehr umgesetzt, je kleiner a ist. — Dagegen stimmt mit der Erfahrung die Gleichung überein, die man erhält, wenn man 2. annimmt, daß das **Wasserstoffion sich an den A. lagert**. Diese sehr komplizierte Gleichung geht mit gewissen Vernachlässigungen in die Näherungsgleichung: $kxbrct = (n + r - a)lu \frac{a}{a-x} x$ über. Darin bedeuten a, c, n die Anfangskonzentrationen von Estersäure, Katalysator u. W., b die (konstante) Konzentration des A., x die nach der Zeit t vorhandene Ester, resp. W.-Konzentration, x die Gleichgewichtskonstante zwischen dem komplexen Ion, der als Katalysator fungierenden S. und der Estersäure, r die hydrolytische Konstante des komplexen Ions. r ergibt sich aus Verss. über die Veresterung verschiedener SS. gleich groß, und zwar zu $r = 0{,}15$. Für xb wird versuchsweise der Dissoziationsgrad, also für 0,05—0,1 n. HCl-Lagg. 0,45, für Sulfosalicylsäure 0,35 eingesetzt. $kxbr$ läßt sich zu einer Konstanten K zusammenfassen.

Die Esterifikationsverss. zeigen, daß die obige Gleichung annähernd gilt. Es wird die Esterbildung von *Alkohol* mit folgenden SS. (mit HCl als Katalysator) untersucht (die angegebenen k-Werte sind die auf wasserfreien A. und 0,1 n. HCl extrapolierten Konstanten): *Essigsäure* k_1 2,179, *Propionsäure* k_1 1,544, *n-Buttersäure* k_1 0,764, *Monochloressigsäure* k_1 1,431, *Dichloressigsäure* k_1 0,179, *Phenylessigsäure* 0,902, *Benzoesäure* 0,007, *Trichloressigsäure* 0,0209. Die drei erstgenannten SS. wurden auch mit Sulfocyansäure als Katalysator untersucht. Im allgemeinen sind (mit Ausnahme der Verss. mit Dichloressigsäure und Trichloressigsäure) die Werte Kc befriedigend konstant. In völlig wasserfreiem A. sind, wie auch KAILAN gezeigt hat, die k-Werte abhängig von der Konzentration der HCl; die Geschwindigkeitskonstante ist nur definiert, wenn auch die HCl-Konzentration angegeben ist.

Während im allgemeinen die obige Gleichung die Resultate gut wiedergibt, zeigen sich folgende Abweichungen: Für $n = 0{,}8$ und $c = 0{,}5$ ergeben sich bei *Phenylessigsäure*, *Essigsäure* und *Buttersäure* viel zu große k-Werte: Offenbar gilt die Gleichung nur in beschränktem Konzentrationsintervall und für $n < 0{,}8$; bei größeren n-Werten sind die berechneten Geschwindigkeiten zu klein. Ferner zeigt sich in den Versa. wo $n = 0$, $c < 0{,}05$ ist, ein deutliches Abfallen der Konstanten. Diese Abweichung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in der Gleichung die Änderung des Dissoziationsgrades des Katalysators mit zunehmendem W.-Gehalt nicht berücksichtigt ist.

Die Grundannahme, die B. eines komplexen Ions aus dem Alkohol und dem Wasserstoffion ist offenbar richtig; genaue Übereinstimmung der Versa. mit der Theorie wird man aber erst erwarten können, wenn es gelingt, eine Gleichung abzuleiten, die sämtliche Gleichgewichte, die hier zwischen den Bestandteilen: C_2H_6O, H_2O, HCl, (C_2H_6O,HCl), (H_2O,HCl), $H^{\cdot}$, Cl', $(C_2H_6O,H)^{\cdot}$ und $(H_2O,H)^{\cdot}$ in Betracht kommen, berücksichtigt. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 728—55. 8/10. 1907. Christiania. Univ.-Lab.) BRILL.

C. Harries u. **Ludwig Tank**, *Über die Destillation des azelainsauren Calciums und die Bildung des Azelaons.* Gelegentlich der Unters. über die Stabilität der verschiedenen Ringsysteme gegen Ozon (HARRIES, NERESHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 28. 46; C. **1906**. II. 1422) sollte das Cycloocten aus *Azelaon* dargestellt werden; für die Gewinnung des letzteren wurde die von DERLON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1957; C. **98**. II. 758), sowie von MARKOWNIKOW (LIEBIGs Ann. **307**. 375; C. **99**. II. 417) angegebene Methode der trockenen Dest. des azelainsauren Ca benutzt. Es ließ sich nun nachweisen, daß das nach diesem Verf. gewonnene Destillationsprod. nur in sehr geringer Menge Cyclooctanon enthielt, dessen Eigenschaften durch die Unters. von WALLACH (LIEBIGs Ann. **353**. 327; C. **1907**. II. 237) bekannt geworden sind, und im wesentlichen aus einem Gemisch von Ketonen bestand, die dem Cyclooctanon isomer u. aus diesem wahrscheinlich durch Umlagerung bei hoher Temperatur entstanden sind. Die entsprechende Beobachtung wurde von WILLSTÄTTER u. KAMETAKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3876; C. **1907**. II. 1692) bei der trockenen Dest. des sebacinsauren Ca gemacht. Es ist ferner auf Beziehungen zwischen dem Verhalten des Cyclooctanons und dem des Kautschuks hinzuweisen, der wahrscheinlich den Achtring besitzt und bei der trockenen Dest. Prodd. liefert, die durch seine Umlagerung entstanden sind.

Experimenteller Teil. Nach dem von HARRIES und TÜRK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3732; C. **1907**. I. 24) angegebenen Verf. wurde aus 3 kg Ölsäure über ihr Ozonid 1 kg *Azelainsäure* gewonnen. Das aus dieser S. mittels $CaCO_3$ dargestellte Ca-Salz wurde in Portionen von 5—10 g dest. Das Rohdest. gab nach dem Ausschütteln mit Ä. und $NaHCO_3$ beim Fraktionieren unter vermindertem Druck eine Hauptfraktion vom Kp_{12}. 55—135°. Diese ließ sich in 7 Unterfraktionen zerlegen, welche unter Verwerfung der niedrigst sd. (Kp_{12}. bis 50°) und der höchst sd. (Kp_{12}. 100—110°) in die Semicarbazone übergeführt wurden. Die sechste Fraktion (Kp_{12}. 95—100°) lieferte kein festes Prod.; die aus den übrigen Fraktionen gewonnenen Semicarbazone zeigten alle sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und einen sehr ähnlichen F. In der Annahme, daß sie sämtlich demselben Keton angehörten, wurden sie vereinigt und aus ihnen nach dem Umkrystallisieren und Reinigen das Keton regeneriert. Dies erwies sich aber nicht als einheitlich, sondern liefert bei der Dest. unter vermindertem Druck zwischen 60 u. 100° sechs Fraktionen. Demnach ist die von DERLON als Azelaonsemicarbazon vom F. 85° beschriebene Verb. ein Gemisch mehrerer Körper gewesen. Aus den sechs Fraktionen wurden wiederum die Semicarbazone dargestellt; sie zeigten, soweit in krystallinischem Zustande er-

halten, den F. 85—87,5° und fast die gleiche Löslichkeit. Die höchst sd. Fraktion (Kp_{12}. 87—110°) gab kein festes Semicarbazon. — Das aus der niedrigst sd. Fraktion (Kp_{10}. 60—62,5°) dargestellte Semicarbazon hatte die Zus. $C_9H_{17}ON_3$, also entsprechend der Angabe von DEBLON die gleiche wie das Azelaonsemicarbazon. Die Verbb. aus den anderen Fraktionen gaben fast die gleichen Zahlen. — Um über die Natur der einzelnen Fraktionen Aufschluß zu erhalten, wurden ihr Lichtbrechungsvermögen und ihr Verhalten bei der Oxydation untersucht. Aus den Brechungsindices der einzelnen Fraktionen (Näheres s. Original) ergibt sich, daß die beiden niedrigst sd. Fraktionen (bis 67° bei 12 mm) hauptsächlich methylierte Cyclopentanone, die beiden folgenden (bis 80°) Cyclohexanone, die fünfte Fraktion (80—87°) Cycloheptanone und die letzte Cyclooctanon enthielten. Auch die Siedepunkte entsprechen dieser Annahme. — Die Oxydationsverss. der einzelnen Fraktionen mittels HNO_3, bezw. Chromsäure lieferten keinen Anhalt für die Anwesenheit beträchtlicher Mengen Azelaon, da Korksäure unter den Oxydationsprodd. nicht nachgewiesen werden konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4555—59. 23/11. [5/11.] 1907. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

K. U. Lefèvre und **B. Tollens**, *Untersuchungen über die Glucuronsäure, ihre quantitative Bestimmung und ihre Farbenreaktionen.* Ebenso wie die *Pentosen* zerfällt auch die *Glucuronsäure*, angewandt als Anhydrid oder Lacton (*Glucuron*), beim Kochen mit HCl unter B. von *Furfurol*: $C_6H_8O_6 = C_5H_4O_2 + CO_2 + H_2O$, wobei sich jedoch gleichzeitig 1 Mol. CO_2 entwickelt. Zu ihrer *quantitativen Bestimmung* kann man demnach entweder das sich bildende Furfurol nach bekannter Methode als Phloroglucidderivat, oder aber die entweichende CO_2 durch Auffangen im Kaliapp. zur Wägung bringen. — Für die *Darst. der Glucurons* diente das *Piuri* oder *Indischgelb*; dasselbe wurde fein zerrieben u. dann mit verd. HCl verrührt; 20 g des so erhaltenen, nur noch wenig verunreinigten Gemisches von *Euxanthinsäure* und etwas *Euxanthon* wurden dann mit 250 g W. und 2,5 g konz. H_2SO_4 1½ Stdn. im Autoklaven auf 135° erhitzt, das hellgelbe Filtrat mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert und zum Sirup eingedunstet; beim Schütteln und Erwärmen mit der 3—4-fachen Menge A. schied letzterer noch etwas Gummi ab, während der A. Krystalle hinterließ, die nach dem Umlösen aus W. unter Zusatz von Tierkohle rein weiß erschienen. — Beim Erwärmen mit HCl der D. 1,06 liefert das Glucuron viel weniger Furfurolphloroglucid als Arabinose oder gar Xylose, weil seine Zers. viel langsamer vor sich geht, u. dementsprechend erhebliche Mengen Furfurol sich in harzige, nicht flüchtige Derivate verwandeln. Es hat sich jedoch die Regelmäßigkeit herausgestellt, daß die aus dem Glucuron und ebenso den übrigen Glucuronsäureabkömmlingen, wie Euxanthinsäure, deren Mg-Salz und *urochloralsaurem Natrium*, tatsächlich erhaltene Menge Furfurolphloroglucid fast genau ⅛ der theoretisch zu erwartenden entspricht, so daß man die gefundene Gewichtsmenge des Phloroglucids nur mit 3 zu multiplizieren braucht, um das wirklich vorhandene Glucuron zu finden; die Abweichungen übersteigen dann nicht 1—1,5%. — Im (lufttrocknen) Piuri wurden auf diese Weise 43,1—46,7% Euxanthinsäure nachgewiesen. — Verss., die nach der obigen Gleichung sich aus dem Glucuron beim Kochen mit HCl der D. 1,06 entwickelnde Kohlensäure volumetrisch zu bestimmen, schlugen fehl. Die Substanzproben wurden deshalb mit 100 ccm S. in einem weithalsigen Kolben, in welchem ein gläserner Rückflußkühler mit innerem Kugelrohr eingehängt war, 3½ Stdn. gekocht, die entweichende Kohlensäure in 2 kleinen PELIGOTschen Röhren mit W. gewaschen, dann durch $CaCl_2$ getrocknet u. im Kaliapp. mit anschließendem Kalirohr aufgefangen; während der ganzen Dauer der Operation wurde ein Strom reiner Luft durch den App. gesaugt. Multipliziert man das gefundene Gewicht CO_2 mit 4, so ergibt sich recht genau das vorhanden ge-

vesene Quantum Glucuron. Beim Piuri fallen die Resultate jedoch um etwa 6% zu hoch aus, weil dieses kleine Mengen von Carbonaten und noch andere, beim Kochen mit HCl CO_2 liefernde Stoffe enthält. — Durch eine Kombination dieser beiden Methoden kann man die Glucuronsäure gleichzeitig mit Pentosen bestimmen. Die Quantität des in dem betreffenden Gemisch vorhandenen Glucurons findet man durch Multiplizieren der gefundenen Gramme CO_2 mit 4; von dem Furfurolphloroglucid zieht man die dem Glucuron korrespondierende Menge (d. h. $^1/_2$ des Glucurons) ab und berechnet dann mit Hilfe der KROEBERschen Tabelle aus der hierbei noch verbleibenden Gewichtsmenge Phloroglucid das entsprechende Quantum *Arabinose, Xylose, Pentosan etc.*

Farbenreaktionen der Glucuronsäure und der Pentosen. Die Empfindlichkeit der ALLEN-TOLLENSschen *„Orcinprobe"* läßt sich nach BIAL durch Zusatz von $FeCl_3$ steigern; erhitzt man 4 ccm einer mit 20 Tropfen Liq. ferri sesquichlor. versetzten Lsg. von 1 g Orcin in 500 ccm 30%ig. HCl zum Sieden, entfernt dann die Flamme und gibt einige Tropfen der zu prüfenden Fl. hinzu, so tritt bei Ggw. von Pentosen sehr rasch eine starke Grünfärbung auf, und die Lsg. zeigt dann 2 Spektralbanden, und zwar einen dunklen Streifen im Rot zwischen *B* und *C*, sowie einen anderen auf der Na-Linie. Die Angabe von BIAL, daß Glucuronsäure diese Farbenrkk. nicht zeigt, trifft nur bei sehr verd. Lsgg. u. bei der obigen Ausführungsart der Prüfung zu. Vergleichende Verss. mit l-Xylose, l-Arabinose u. Glucuron zeigten, daß es sich hier lediglich um zeitliche Unterschiede im Auftreten der Färbung handelt: die Xylose reagiert am raschesten, die Arabinose etwas langsamer, u. bei der durch SS. schwieriger spaltbaren Glucuronsäure wird die Färbung nur dann sichtbar, wenn man das Gemisch nach voraufgehendem Aufkochen noch einige Zeit in ein sd. Wasserbad stellt. Schwache Grünfärbungen zeigen sich noch, wenn nicht mehr als $^1/_{400}$ mg Xylose, $^1/_{200}$ mg Arabinose oder $^1/_{40}$ mg Glucuron vorhanden sind; die Spektralbänder treten jedoch erst bei größerer Konzentration auf. Im Gegensatz zum Orcin kann die *„Phloroglucinreaktion"* nicht durch Zugeben von $FeCl_3$ verstärkt werden; an Stelle der bei Abwesenheit von Eisen zu beobachtenden schön violettroten Färbung erhält man mit einer dem BIALschen Orcinreagens analog zusammengesetzten Phloroglucinlsg. eine mehr schmutzigrote Trübung, u. auch der jetzt auf der Na-Linie liegende Spektralstreifen ist weniger schön als der sonst rechts von der gleichen Linie sich zeigende „Pentosenstreifen".

Piuri enthielt im Mittel aus 6 Proben 1,39% N; von SS. wurden außer *Euxanthinsäure* und *Hippursäure*, in einem Falle *Benzoesäure*, in einem anderen aber eine S., $C_8H_8O_2$, nachgewiesen, die mit der *m-Toluylsäure* identisch zu sein scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4513—23. 23/11. [24/10.] 1907; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 1097—1110. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

W. Alberda Van Ekenstein und **J. J. Blanksma**, *Beitrag zur Kenntnis der Zucker.* Aus den Blättern von Adonis vernalis wurde *l-Arabinose*, aus der Samenhaut von Sterculia foetida, aus den Buchweizenschalen (Polygonum fagopyrum) u. aus Binsen (Scirpus lacustris) wurde *l-Xylose* isoliert. Die Trennung eines Gemisches von *Ribonsäure und Arabonsäure*, wie es bei der Umsetzung von Arabonsäure mit Pyridin bei 130° erhalten wird, gelang durch fraktionierte Krystallisation ihrer Phenylhydrazide aus A. Die glänzenden Blättchen des *Arabonsäurephenylhydrazids* schm. bei 215°, die warzenförmigen Krystalle von *Ribonsäurephenylhydrazid* bei 164°. Kocht man das Ribonsäurephenylhydrazid mit Barytwasser, extrahiert das frei gewordene Phenylhydrazin mit Ä. und macht die Ribonsäure mit H_2SO_4 wieder frei, so krystallisiert aus der Lsg., durch Waschen mit Aceton völlig gereinigt, das *Ribonsäurelacton*, F. 80°, aus. Vf. beabsichtigen die Reduktion von Ribonsäure zu Ribose.

Aus der Lyxose wurden Methyl- und Benzyllyxoside dargestellt. 1 g Lyxose wurde 2 Stdn. in einem zugeschmolzenen Rohre im Wasserbad mit 4 ccm absol. CH_3OH, der $^1/_2$% HCl enthielt, erwärmt, dann wurde die HCl mit Pb-Carbonat entfernt, filtriert und eingedampft. Nach 8 Tagen entstanden aus dem Rückstand Krystalle von *Methyllyxosid*, aus trockenem Essigäther umkrystallisiert, F. 80°, $\alpha_D = +40{,}2°$, nicht reduzierend. *Benzyllyxosid* wurde aus 1 g Lyxose und 4 ccm Benzylalkohol durch Einleiten von HCl bis zur völligen Lsg. des Benzylalkohols und entsprechende Weiterbehandlung dargestellt u. in Krystallen erhalten, aus W. F. 144°, $\alpha_D = 80{,}5°$.

Die *Verwendung von Ca-Amalgam* anstatt Na-Amalgam bei der Reduktion bietet in der Zuckergruppe keinen Vorteil. Zur *Identifizierung von Zucker* mit Glykosiden kann man neben Methyl-, Benzyl-, Diphenyl- u. β-Naphthylhydrazin auch *p-Nitrophenylhydrazin* verwenden. (Chemisch Weekblad 4. 743—48. 9/11. 1907.) LEIMB.

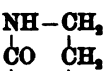
Otto Diels und **Felix Ochs**, *Über die Bromierung des Urethans.* Von reinem Brom wird *Urethan*, $NH_2 \cdot COOC_2H_5$, auch bei längerer Einw. kaum angegriffen; in alkal. Lsg. substituiert dagegen das Halogen die H-Atome der NH_2-Gruppe, u. das sich bildende *Dibromurethan* vereinigt sich (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1251) mit dem Metallbromid zu Doppelverbb., $4NBr_2 \cdot COOC_2H_5$, MeBr. Durch Zerlegen der KBr-Verb. mit verd. H_2SO_4 unter Eiskühlung haben Vff. jetzt das freie Dibromurethan in annähernd reiner Form als rotbraunes, schweres, bromartig riechendes Öl erhalten, das sich oberhalb 100° lebhaft, bei etwa 125° explosionsartig zers.; Kp_{10-11}. 100—104°; wl. in W., in den meisten organischen Solvenzien ll. — Läßt man Brom auf Urethan bei Ggw. von Halogenüberträgern, am besten Eisendraht, reagieren, so werden die Estergruppen angegriffen, dann abgespalten und in *Bromal*, $CBr_3 \cdot COH$, umgewandelt, welches sich mit noch unverändertem Urethan zum *Tribromäthylidendiurethan*, $CBr_3 \cdot CH(NH \cdot COOC_2H_5)_2$, kondensiert; die gleiche Verb. entstand bei $^1/_4$-stdg. Erwärmen von Bromal und Urethan unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 auf 95°. Diamantglänzende, säulenförmige Prismen aus wenig Methylalkohol; F. 166—167°; fast unl. in W. u. PAe., sonst in h. Solvenzien sll. Wird bei 5-stdg. Erhitzen mit HCl der D. 1,1 auf 160° in *Chloräthyl*, *Bromäthyl*, *Kohlensäure*, *Ammoniak* u. *Glyoxylsäure*, bei $^3/_4$-stdg. Kochen mit HNO_3 der D. 1,4 in *Äthylnitrat*, *Bromal*, *Kohlensäure* und *Ammoniak* gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4571—75. 23/11. [9/11.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. Baumhauer, *Über die Doppelbrechung und Dispersion bei einigen Platindoppelcyanüren.* Die drei (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 356; C. 1907. II. 688) beschriebenen Verbb.: *Calciumplatincyanür*, *Bariumplatincyanür* und *Natriumkaliumplatincyanür* bilden eine optisch-positive Gruppe, bei der das ungewöhnliche Verhalten, betreffend Absorption und Oberflächenfarbe, Doppelbrechung u. Dispersion nebst optischem Achsenwinkel sich in bestimmter Weise gleichsam stufenweise ändert. Mit der nach dem Grünen hin wachsenden auswählenden Absorption wächst auch die Doppelbrechung. Der Brechungsexponent γ, welcher den am stärksten absorbierten Strahlen entspricht, steigt nach dem Absorptionsgebiete hin ungemein stark an, was auf anomale Dispersion deutet. Gleichzeitig nimmt beim Ca- und Ba-Salz (für das NaK-Salz ist dasselbe zu vermuten) der Winkel der optischen Achsen vom Roten bis Grünen, bezw. Blauen hin stark ab. Bei allen drei Körpern sind die Winkel der optischen Achsen im allgemeinen um so kleiner, je größer γ im Verhältnis zu den anderen Brechungsexponenten ist, und je rascher es mit abnehmender Wellenlänge ansteigt. Den angeführten reihen sich augenscheinlich die Y-, Gd-, Er-, Mg-, K- und LiK-Verbb. an. (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 23—44. 12/11. 1907. Freiburg [Schweiz].) ETZOLD.

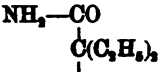
Julius Tafel u. Herbert Bryan Thompson, *Elektrolytische Reduktion der Äthylbarbitursäuren.* Das *Veronal*, d. h. die *Diäthyl-5,5-barbitursäure* (I.), ist wesentlich schwerer reduzierbar als die Barbitursäure (II.) selbst, aus welcher TAFEL u. WEINSCHENK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3383; C. **1901**. I. 102) seinerzeit Hydrouracil (III.) und Trimethylenharnstoff (IV.) erhalten haben. — Das aus der Diäthylverb. sich bildende Prod. wird von Brom zu Ameisensäure, Diäthylmalonsäuremonamid (V.) und NH_4Br oxydiert, ist also kein Diäthyluracil, sondern das unter Reduktion des Harnstoffcarbonyls entstandene Desoxyveronal (VI.), bezw. das desmotrope 5,5-Diäthyl-4,6-dioxy-2,4-dihydropyrimidin (VII.). — Bei der *5-Monoäthylbarbitursäure* (VIII.) tritt die elektrolytische Reduktion wieder wesentlich leichter ein und liefert, indem analog wie bei der Barbitursäure das Malonylcarbonyl in CH_2 umgewandelt wird, 5-Äthylhydrouracil (IX.) und 5-Äthyltrimethylenharnstoff (X.). —

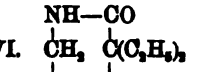
I.

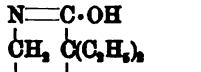
II.

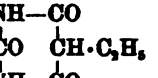
III. 

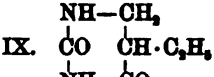
IV.

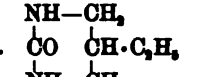
V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

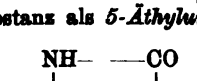
X. 

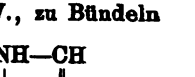
Wird die Reduktion sehr energisch durchgeführt, so gewinnt man sowohl aus der Barbitursäure wie aus ihren beiden Äthylderivaten reichliche Mengen nicht krystallisierender Stoffe, die wahrscheinlich wenigstens zum Teil aus Prodd. bestehen, bei welchen gleichzeitig die Carbonyle des Malonsäure- wie auch des Harnstoffrestes reduziert worden sind. — Das Vorhandensein einer zweiten Äthylgruppe im Säurerest setzt die Reduzierbarkeit der Malonylcarbonyle mithin so weit herab, daß die an sich schwer reduzierbaren Harnstoffcarbonyle in diesem Fall noch leichter angegriffen werden als jene; dieses Verhalten erinnert an die Schwierigkeiten der Amidbildung bei dialkylierten Malonsäuren (E. FISCHER, DILTHEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 844; C. **1902**. I. 745; H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **27**. 31; C. **1906**. I. 747); TAFEL will deshalb prüfen, ob auch ein Zusammenhang zwischen der Reduzierbarkeit und Verseifbarkeit der substituierten Barbitursäuren vorhanden ist.

Das käufliche *Veronal* (I.) läßt sich nicht direkt reduzieren, weil es minimale Mengen metallischer Verunreinigungen zu enthalten scheint, welche die Kathode rasch unwirksam machen, sich aber entfernen lassen, wenn man das Präparat wiederholt in konz. H_2SO_4 löst und es durch W. wieder ausfällt. Allerdings geht auch dann die Reduktion nur so langsam vor sich, daß selbst eine Erhöhung der Stromdichte auf das Fünffache der bei der Barbitursäure erforderlichen und eine Steigerung der Temperatur auf 50° die anfängliche Stromausbeute nicht über 25% steigen lassen. Am besten nimmt man 20 g des gereinigten Veronals in 200 ccm 75%ig. H_2SO_4 auf u. reduziert mit 30 Amp. 7 Stdn. bei 48—53°, wobei als Anode ein Bleibecher und als Anodenflüssigkeit 60%ig. H_2SO_4 dient; wird dann mit W. verd., die S. durch $BaCO_3$, zuletzt durch $Ba(OH)_2$ entfernt und im Vakuum eingedampft, so hinterbleiben 18 g einer teilweise krystallin., etwas klebrigen M., die sukzessive mit Essigester in Lsg. gebracht wird. Die am leichtesten l. Anteile bilden ein gelbes Harz, das bei der Spaltung mit Baryt bei 160° *Diäthylmalonsäure* und erhebliche Mengen *Ameisensäure* liefert und demnach größtenteils aus *5,5-Di-*

äthyl-2,4,6-trioxy-2,5-dihydropyrimidin (XI.) zu bestehen scheint, aber keinen Diäthyltrimethylenharnstoff enthalten dürfte, da es in wss. Lsg. kein Pikrat liefert. — Die schwerer l. Anteile des Rohprod. sind das *Desoxyveronal* (VI.), bezw. *5,5-Diäthyl-4,6-dioxy-2,5-dihydropyrimidin* (VII.); borsäureähnliche Blättchen aus Essigester, körnige Krystalle mit sehr gut ausgebildeten Flächen aus W., die bei 292° schm. und bei raschem Erhitzen unzers. sublimieren. Löslich in ca. 8 Tln. sd. u. 20 Tln. k. W.; sll. in k. A., wl. in Ä., h. Essigester, Aceton; swl. in Bzl., unl. in Lg.; in verd. Alkalien ll. und daraus durch Essigsäure wieder fällbar; in verd. Mineralsäuren nicht leichter l. als in W.; ammoniakal. Ag-Lsg. wird auch beim Kochen nicht reduziert. — Bei 20-stdg. Erhitzen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. auf 140° erhält man ein schwer trennbares Gemisch der *Ba-Salze der Diäthylmalonsäure und ihres Halbamids* (V.); letzteres wird am besten in konz. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ verseift. — Die Diäthylmalonsäure schm. bei 125° u. gab bei der Dest. *Diäthylessigsäure* vom Kp_{755}. 190°. — Als das Desoxyveronal mit Brom und Eg. $2^1/_2$ Stdn. auf 100° erwärmt wurde, entstanden *Ameisensäure* und *Diäthylmalonaminsäure* (V.); Krystalle aus W.; F. 144°; sll. in AA., Essigester, Aceton, h. W., zwl. in Ä., unl. in PAe., Bzl.; geht durch Erhitzen auf 150° in *Diäthylacetamid* (Krystalle aus PAe.; F. 108 bis 109°) u. durch 16-stdg. Kochen mit konz. Barytlsg. in *Diäthylmalonsäure* über.

Die *5-Äthylbarbitursäure* (VIII.) ist in H_2SO_4 noch schwerer l. als Veronal; die Reduktion wurde deshalb mit 7,5 g in 100 ccm 75%ig. H_2SO_4 durchgeführt; hierbei stieg die Stromausbeute bei 12 Amp. pro qdm auf ca. 40%. Der Gesamtwasserstoffverbrauch ist von der Temperatur und Stromdichte stark abhängig und ebenso auch die Natur der sich bildenden Prodd. Als mit 15 Amp. 4 Stdn. bei 7—15° reduziert wurde, entstand vorwiegend *5-Äthylhydrouracil* (IX.) neben leichter l. Stoffen. Die schwierige Trennung mittels k. A. gab schließlich aus 9 g Äthylbarbitursäure 5 g Uracilderivat; übereinander gelagerte, spitzwinklige Blättchen aus der neutral reagierenden, wss. Lsg., die bei 274° schm. und rasch erhitzt zum Teil unzers. sublimieren; swl. in Ä., Chlf., Bzl., Essigester, Lg., leichter in A., Aceton, sll. in W.; k., verd. NaOH löst nur wenig, und aus der Lsg. fällt beim Ansäuern nichts aus. — Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Brom in 15%ig. Eg.-Lsg. auf 100° entsteht ein bromhaltiges Prod.; nimmt man dies in der 5-fachen Menge 20%ig. NaOH auf und säuert nach $^1/_2$ Stde. mit HCl schwach an, so erhält man etwa 60% der Substanz als *5-Äthyluracil* (XII.) zurück. Körnige Krystalle aus W., zu Bündeln

XI.  bezw.

XII. 

vereinigte Nadeln aus Methylalkohol, haarbüschelähnliche Gebilde aus A.; färbt sich gegen 300°, schm. bei 303°; swl. in h. W., Methylalkohol, wl. in h. A., ll. in Eg., swl. oder unl. in Aceton, Bzl., Ä., Chlf.; die wss. Lsg. reagiert neutral. — Wird die Äthylbarbitursäure dagegen mit 12 Amp. 7 Stdn. bei 38—45° elektrolysiert, so gewinnt man, neben etwas Äthylhydrouracil, hauptsächlich *5-Äthyltrimethylenharnstoff* (X.); kurze, zu Zwillingen verwachsene Säulen aus wenig A. + Ä.; F. 170°; sll. in W., schwerer in A. — Pikrat, $C_6H_{12}ON_2$, $C_6H_2O_7N_3$. Krystalle aus W.; F. 131—133°; zll. in k. W., ll. in A., sll. in Aceton; wl. in Bzl., Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4489—97. 23/11. [19/10.] 1907. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. Steudel, *Über die Bildung von Pyrimidinderivaten aus Purinkörpern.* Vf. ist es nicht gelungen, bei der Wiederholung der Angaben von BURIAN über die Entstehung von Pyrimidinderivaten aus Purinkörpern (Ztschr. f. physiol. Ch. 51.

438; C. **1907**. II. 140), Pyrimidinderivate aufzufinden, und glaubt, daß der Beweis, diese stammten von der Zers. der Purinbasen her, durch die Verss. von BURIAN nicht erbracht ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 508—13. 22/11. [21/10.] 1907. Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

Richard Willstätter und **James Bruce**, *Reduktion des Trimethylens.* Die Vff. haben das Trimethylen nach SABATIER und SENDERENS reduziert. Es wird entsprechend seiner Stellung zwischen dem Cyclobutan und Äthylen schwerer als Äthylen, aber noch leichter als Cyclobutan (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3979; C. **1907**. II. 2039) gesprengt. Schon bei 80° beginnt die Reduktion zum Propan, bei 120° verläuft sie schnell und glatt. — In der *Rk. mit H bei Ggw. von Ni* zeigen demnach die verschiedenen *Kohlenstoffringe* eine charakteristische Abstufung. — Die Reduktion des Trimethylens steht in Analogie zu seinem Verhalten gegen mehrere Kontaktsubstanzen, doch ist es nicht notwendig, anzunehmen, daß die Reduktion von trockenem Trimethylen (bei 80—120°) nach SABATIER u. SENDERENS als eine Folge von Kontaktisomerisation eintritt. — Entgegen WOLKOW und MENSCHUTKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3067; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32**. 118; C. **99**. I. 175; **1900**. II. 42) liefert die Methode von GUSTAVSON (Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 300 u. [2] **59**. 302; C. **87**. 1455; **99**. I. 731. 1154) reines Trimethylen, wenn man 15 g Trimethylenbromid mit 25 ccm A. von 95% vermischt und zunächst mit 3 g Zinkstaub reduziert, ohne das Gas zu sammeln, dann die abgegossene und mit ein paar Tropfen W. versetzte Bromidlsg. zu 15 g Zinkstaub tropfenweise zufließen läßt; die Rk. tritt bei 65° ein und wird bei 68—70° heftig. Das Gas ist dann fast ganz beständig gegen $KMnO_4$ und kann nach der Reinigung mit Permanganat im Kohlensäure-Äthergemisch verflüssigt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4456 bis 4459. 9/11. [25/10.] 1907. Zürich. Chem. Lab. des schweiz. Polytechn.) BLOCH.

N. Kishner, *Über das Cyclobutanon.* (II. Mitteilung.) In Ergänzung einer früheren Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 106; C. **1905**. I. 1220) teilt der Vf. Einzelheiten über die Darst. des *Cyclobutanons* (I.) (aus α-Bromtetramethylencarbonsäure mittels Brom und Alkali erhalten) mit. Die Konstitution dieses einfachsten cyclischen Ketons wurde einerseits durch seine Bildungsweise, andererseits durch seine Umwandlung in Bernsteinsäure bei der Einw. von HNO_3 aufgeklärt. Um das Keton rein zu erhalten, wurde das Rohprod. mit Natriumbisulfit bearbeitet und die erhaltene Verb. in üblicher Weise gereinigt und durch Soda zersetzt. Es hat den Kp_{745}. 98,5—99°; D^0_0. 0,9548; D_0^{16}. 0,9382; n_{16} = 1,4220. Das Semicarbason schm., in Korrektur früherer Angaben, bei 201°, nicht bei 221°. Ferner ist es gelungen, das Cyclobutanon aus 1,1-Dibromcyclobutanon (II.) darzustellen, indem man dieses etwa 4 Stdn. mit PbO u. W. kocht, u. die Reaktionsprodd. im Wasserdampfstrom destilliert. Mit dem Keton geht das ungesättigte Bromid, C_4H_5Br (III.), vom

I. $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CBr_2 \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ | \quad \| \\ CH_2 \cdot CBr \end{matrix}$

Kp. 93—95° über. Das nach der zweiten Methode dargestellte Cyclobutanon ist in allen seinen Eigenschaften mit dem nach der ersten gewonnenen identisch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 922—25. 30/10. [12/5.] 1907. Tomsk. Technol. Inst.) LUTZ.

N. J. Demjanow, *Die Ringerweiterung bei den cyclischen Aminen mit der Seitenkette* $CH_2 \cdot NH_2$. *Über den Alkohol aus dem Amin* $\begin{matrix} \overline{\quad\quad} \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix}$. Vf. weist darauf hin, daß seine früheren (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 26 u. **36**. 166; C. **1903**. I. 828 u. **1904**. I. 1214; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 621)

Beobachtungen und Ansichten betreffs der Ringerweiterung durch Einw. von salpetriger S. auf die cyclischen Amine mit der Seitenkette $CH \cdot NH_2$ von WALLACH (LIEBIGs Ann. **353**. 318; C. **1907**. II. 237) bestätigt u. vervollständigt worden sind. — DALLE (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1902**. 36; C. **1902**. I. 913) schrieb dem bei der Einw. von salpetriger S. auf das Amin $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ erhaltenen *Alkohol* C_4H_8O, wegen der Darstellungsweise und der Nitrolsäurebildung aus dem entsprechenden Jodid, die Formel $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$ zu. In Erwägung der bei den cyclischen Aminen mit der Seitenkette $CH_2 \cdot NH_2$ auftretenden Isomerisationserscheinungen und des Umstandes, daß die Anwesenheit primärer Nitroverbb. die Pseudonitrolsäurerk. hindert, unterwirft Vf. die Konstitution dieses A., Kp. 122—124°, einer neuen Unters. *Phenylurethan*, $C_{11}H_{14}O_2N$, aus h., verd. A. glänzende Prismen, sll. in A. und Ä. F. verschiedener nacheinander ausgeschiedener Fraktionen I. 112—113°, II. 90—100° (unscharf), III. 78°; es ist also wahrscheinlich ein Gemisch der Phenylurethane des Trimethylencarbinols (F. 100 bis 104°, vgl. folgendes Referat) und des Alkohols $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH$ (F. 112 bis 113°). — Das bei der Oxydation des Alkohols C_4H_8O mit Chromsäure u. Schwefelsäure in wss. Lsg. erhaltene Prod., die Hauptfraktion ist eine wasserhelle Fl., sd. bei 99—101°, $D^{16,5}_{16,5}$ = 0,9332, $n_D^{16,5}$ = 1,4284, Mol.-Refr. 19,31, ber. für C_4H_8O 18,69, enthielt viel *Aldehyd* $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COH$, da es beim Erwärmen mit W. und Silberoxyd das Silbersalz der *Trimethylencarbonsäure*, $C_4H_5O_2Ag$, gab. Es bildet zwei Semicarbazone, die sich durch Extraktion mit Ä. voneinander trennen lassen: *Semicarbazon des Aldehyds* $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COH$, $C_5H_9ON_3$, F. 126°, aus A. und Pentan flache, glänzende Prismen, l. in k. Ä. und *Semicarbazon des Ketotetramethylens*, $C_5H_9ON_3$ (vergl. vorstehendes Ref.), F. 202°, unl. in h. Ä., aus h. A. Blättchen. — Bei der Oxydation des Alkohols C_4H_8O mit Salpetersäure wurde hauptsächlich *Bernsteinsäure* neben wenig Oxalsäure erhalten. — Aus den Ergebnissen schließt Vf., daß bei der Einw. der salpetrigen S. auch beim Trimethylenring eine Ringerweiterung stattfindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4393 bis 4397. 9/11. [20/10.] 1907. Petrovskoje-Rasumovskoje.) BUSCH.

N. J. Demjanow und **K. Fortunatow**, *Über den Trimethylenalkohol und Trimethylenaldehyd*. Da der von DALLE u. HENRY beschriebene Alkohol, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$, nach DEMJANOW (vergl. vorstehendes Referat) ein Gemisch von zwei Alkoholen: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$ u. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH$ ist, stellten Vff. durch Einw. von Na und A., nach BOUVEAULT und BLANC, auf *Trimethylencarbonsäureester* das reine *Trimethylenylcarbinol*, C_4H_8O, dar; Kp_{738}. 123,2—123,4°, Ausbeute 45% der Theorie, D^0. 0,9154, $D^{17,5}$. 0,8995. $n_D^{15,1}$ = 1,4313. Mol.-Refr. 20,68 (ber. 20,02). Das Inkrement 0,66 entspricht der mittleren Größe des aus allen Beobachtungen entnommenen *Inkrements für den Trimethylenring*. — *Phenylurethan*, $C_{11}H_{13}O_2N$, aus verd. A. weiße, nadelförmige Krystalle, F. 100—104° (unscharf). — *Aldehyd der Trimethylencarbonsäure*, C_4H_6O, durch Oxydation des A. mit Chromsäure und Schwefelsäure, Kp_{764}. 98° (unkorr.), D^0. 0,9473, $D^{17,6}$. 0,9294. $n_D^{15,2}$ = 1,4286. Mol.-Refr. 19,35 (ber. 18,69). — *Semicarbazon*, $C_5H_9ON_3$, aus wss. Lsg. Prismen, ll. in A., l. in Ä., aus A. u. PAe. Blättchen, F. 126°. — Durch Erwärmen des Aldehyds mit frisch gefälltem Silberoxyd und W. wurde das *Ag-Salz der Trimethylencarbonsäure*, $C_4H_5O_2Ag$, erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4397—99. 9/11. [20/10.] 1907. Petrovskoje-Rasumovskoje.) BUSCH.

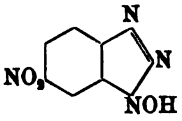
Theodor Curtius, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen.* V. Abhandlung. **Max Mayer**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin.* (Forts. v. S. 36 und von C. **1907**. II. 1498.) Vf. setzt die früher von CURTIUS und DEDICHEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **50**. 258; C. **94**. II. 841) begonnene Unters. des *1.2,4-Dinitrophenylhydrazins* fort, um womöglich zu einem Aminonitro- oder 1,2,4-Diaminophenylhydrazin zu gelangen. Das 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin zeigt schwach basische Eigenschaften und bildet nur mit sehr starken SS. Salze, die mit W. wieder zerfallen. Im übrigen verhält es sich wie die Alkylhydrazine. Ein Wasserstoffatom läßt sich mit größter Leichtigkeit durch Acylreste ersetzen. Schon beim Erwärmen mit stark verd. Essigsäure entsteht die Monoacetylverb. Die Einführung von zwei Acylresten gelang überhaupt nicht. Die frühere Angabe (l. c.), daß die Verb. beim Kochen mit Alkali Dinitrophenol liefert, fand Vf. nicht bestätigt. Mit Hydrazinhydrat liefert 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin *m-Nitrobenzolazimidol* (I.). Eine Reduktion einer oder beider Nitrogruppen wurde nicht beobachtet. Die Arbeit bringt im Anschluß hieran eine Zusammenstellung der bisherigen Literatur über *Azimidole*. Das m-Nitrobenzolazimidol ist eine ziemlich starke S. Es bildet ein Diammoniumsalz, entwickelt CO_2 aus Carbonaten u. bildet mit Schwermetallen Salze. Es liefert Äther u. Acylverbb. Letztere werden schon von Alkoholen in der Kälte zerlegt. Bei der Oxydation des m-Nitrobenzolazimidols mit $KMnO_4$ entsteht die schon bekannte *Azimidoläthylendicarbonsäure* (II.); bei der Reduktion *m-Aminobenzolazimidol*, das mit Natriumnitrit einen violetten Azofarbstoff liefert. Eine ebenfalls versuchte Unters. des *1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazins* verlief ohne Ergebnis.

Experimenteller Teil. *1,2,4-Dinitrophenylhydrazin*, $C_6H_5O_4N_4 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NHNH_2$. 50 g Brombenzol werden in ein Gemisch von je 75 g rauchender HNO_3 und rauchender H_2SO_4 eingetragen und das durch Eingießen in W. isolierte Prod. (15 g) in alkoh. Lsg. mit Hydrazinhydrat (6,1 g) unter Kühlung versetzt. Gelbe Prismen. F. 197°; unl. in W., Ä., Bzl., Lg., swl. in A., ll. in h. Essigester. — *1,2,4-Dinitrophenylthiophenylsemicarbazid*, $C_{13}H_{11}O_4N_5S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NHNH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Aus 2 g 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin und 1,5 g Phenylsenföl in A. beim Erhitzen. Gelbe Nadeln aus A. F. 186—187°; swl. in Ä., Bzl. und W., ll. in h. A. — *1,2,4-Dinitrophenylmonobenzoylhydrazin*, $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NHNH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus 2 g Dinitrophenylhydrazin in A. beim Erwärmen mit 1,5 g Benzoylchlorid. Orangerote Blättchen aus A. F. 206—207°; ll. in h. A., zwl. in Ä., swl. in W. und Bzl. — *1,2,4-Dinitrophenylpikrylhydrazin*, $C_{12}H_7O_{10}N_7 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Aus 2 g Dinitrophenylhydrazin und 2,5 g Pikrylchlorid in A. beim Erwärmen. Gelbe Krystalle. F. 226—227°; swl. in A., Ä., W., Bzl. und Lg. — *1,2,4-Dinitrophenylacetylhydrazin*, $C_8H_6O_5N_4 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NHNH \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Kochen von Dinitrophenylhydrazin mit verd. Essigsäure. Gelbe Prismen aus A. F. 196—197°; ll. in h. A., swl. in W., Ä., Chlf. In Alkalien mit blutroter Farbe l., die beim Ansäuern gelb wird, ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. Beim Behandeln mit Alkali gab das 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin nur Schmieren.

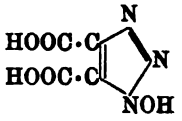
1,2,4-Dinitrophenylhydrazin löst sich in wss. und in reinem Hydrazinhydrat beim Erwärmen unter B. von *m-Nitrobenzolazimidol* (I.). Am besten stellt man zuerst durch 7—8-stündiges Erhitzen von 15 g Dinitrophenylhydrazin, 90 ccm absol. A. u. 15 g Hydrazinhydrat das Diammoniumsalz, $C_6H_8O_2N_6$, dar. Hellgelbe Nadeln aus 70%igem A. F. 205—206° (nach dem Stehen an feuchter Luft 199—200°); l. in W. und verd. A., unl. in Ä. und Bzl. Die kons., wss. Lsg. ist dunkelrot. Das Diammoniumsalz liefert mit Salzsäure freies *m-Nitrobenzolazimidol*, $C_6H_4O_3N_4$ (I.). Gelbe Prismen aus W. oder verd. A. Blättchen aus Nitrobenzol. Verpufft bei 190—192° heftig; l. in h. W. und A., unl. in Ä., Bzl., Lg., l. in Alkalien und Carbonaten. Unverändert l. in kons. HNO_3. — $C_6H_5O_3N_4Na$. Rote Nadeln; sll. in

W., sll. in A., unl. in Ä., Bzl., Lg. Explosiv. — $C_9H_3O_8N_4K$. Orangegelbe Prismen aus A., die beim Stehen im Exsiccator bei mehrwöchentlichem Stehen tief rot werden. Explosiv; ll. in W. und h. A., unl. in Ä. und Bzl. — Ammoniumsalz. Hellgelbe Nadeln die im Exsiccator zerfallen u. orangefarben werden. Explosiv. — Mg-Salz. Gelbe Nadeln; ll. in h. W. — Ca-Salz. Orangegelbe Nadeln; schwerer l. in W. — Ba-Salz. Dunkelgelbe Prismen; sll. in W. — Ag-Salz. Weißer Nd. Stark explosiv; ll. in Ammoniak, Thiosulfat u. Cyankalium. — Cu-Salz. Grüner Nd. Grüne Nädelchen aus angesäuertem W. — Pb- und Hg″-Salz. Gelblichweiße Ndd. — Anilinsalz, $C_{18}H_{11}O_3N_5$. Gelbe Nadeln aus A. F. 159—160°; swl. in Ä., Bzl., Lg., ll. in h. W. und A. — *m-Nitrobenzolazimidoläthyläther*, $C_9H_8O_3N_4$ (III.).

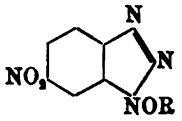
I.



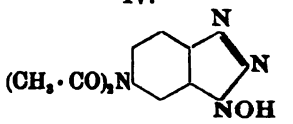
II.



III.



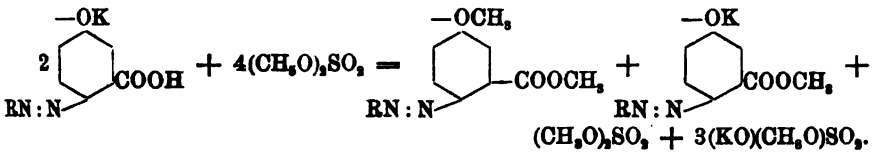
IV.



Aus dem Na-Salz und Jodäthyl beim Kochen in alkoh. Lsg. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 79—80°; ll. in Ä. und A., unl. in W. — *m-Nitrobenzolazimidolmethyläther*, $C_7H_6O_3N_4$. Entsteht analog. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 129—130°; l. in A. und Ä., unl. in W. u. Bzl. — *m-Nitrobenzolazimidolbenzyläther*, $C_{13}H_{10}O_3N_4$. Entsteht analog mit Benzylchlorid. Gelblichweiße Prismen aus A. F. 115—116°; ll. in h. A. u. Bzl., wl. in Ä. u. Lg., unl. in W. — *m-Nitrobenzolbenzoylazimidol*, $C_{13}H_8O_4N_4$ (Konst. analog III.). Aus dem Na-Salz u. Benzoylchlorid beim Erhitzen in äth. Lsg. Weiße Nadeln aus A. F. 160—161°. Zers. sich mit A. schon in der Kälte allmählich in Benzoesäureester und Nitrobenzolazimidol; ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in Lg. u. W. — *m-Nitrobenzolacetylazimidol*. Beim Kochen von m-Nitrobenzolazimidolnatrium mit Acetylchlorid und Ä. Zerfällt sehr leicht.

Azimidoläthylendicarbonsäure, $C_4H_2O_5N_2$ (II.), entsteht aus 5 g m-Nitrobenzolazimidol in verd. Kalilauge mit 30 g $KMnO_4$ in W. beim viertägigen Stehen und Erhitzen. Weiße Krystalle mit $2H_2O$. F. 92—93°. F. wasserfrei 152—153°. — $C_4HO_5N_2Ag_2 + H_2O$. Weiße Nädelchen aus verd. HNO_3. Suspendiert man 5 g m-Nitrobenzolazimidol in 30 g konz. Salzsäure u. trägt 10 g Zinn ein, so entsteht das Chlorhydrat des *m-Aminobenzolazimidols*, $C_6H_7ON_4Cl$. Rosa gefärbtes Pulver. F. 220° unter Verkohlung; ll. in W., swl. in Bzl., Lg. u. A. Das freie m-Aminobenzolazimidol konnte nicht erhalten werden. Versetzt man die wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Natriumnitritlsg., so fällt namentlich bei Zusatz von Natriumacetat ein violetter Körper aus, der anscheinend ein Azokörper ist. In stark saurer Lsg. läßt sich das m-Aminobenzolazimidol auch in normaler Weise diazotieren. — *m-Diacetylaminobenzolazimidol*, $C_{10}H_{10}O_3N_4$ (IV.). Aus 6 g salzsaurem m-Aminobenzolazimidol bei 2—3-maligem Eindampfen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Fast farblose M. Nur unter Zers. l. in Eg., unl. in Ä., A., Bzl., W. F. ca. 202° unter Rotfärbung und Zers. Erhitzt man die Verb. mit Eg., so erhält man essigsaures m-Aminobenzolazimidol, $C_8H_{10}O_3N_4$. Rosa gefärbte Prismen. Verpufft bei 235—236°, ohne zu schm.; l. in h. A. u. W., unl. in Ä. Entsteht auch, wenn man m-Aminobenzolazimidol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat kocht und mit W. versetzt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 369—400. 7/11. 1907. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Amedeo Colombano, *Esterifizierung der Azoderivate der Oxysäuren mittels Dimethylsulfats.* Dimethylsulfat reagiert, wie mit den Azophenolen, so auch mit den Azoderivaten der Oxysäuren (Oxybenzoesäuren). So geben z. B. die m-Verbb. ein Gemisch von neutralem und saurem Ester nach dem Schema:



Der dritte theoretisch mögliche Ester, bei dem nur das Phenolhydroxyl durch die Oxymethylgruppe ersetzt ist, wurde nicht erhalten. Die o-Verb. ergab nur in der Wärme einen Nd., der sich in der Kälte wieder löst.

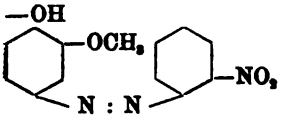
Experimenteller Teil. 5 g der *Azoverb.* der *Salicylsäure*, F. 211° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 716; LIEBIGS Ann. **263**. 224), wurden, in 24 ccm 10%ig. KOH gel., mit 4,54 ccm Dimethylsulfat, D. 1,32, geschüttelt u. dann noch ½ Stde. etwa im Wasserbade erwärmt. Dabei scheidet sich der neutrale *Ester*, $C_{15}H_{14}O_5N_2$, glänzende Krystalle (aus A.), F. 63—64°, ll. in W., ab. Aus den Mutterlaugen wurde durch CO_2 der *Monoester*, $C_{14}H_{12}O_5N_2$, Krystalle (aus A.), F. 162—165°, gefällt, aus dessen Mutterlaugen durch verd. HCl noch ein hellgelber *Nd.*, F. 155 bis 190°, erhalten wurde. — 2,7 g des p-Chlorbenzolazoprod. der m-Oxybenzoesäure, F. 235—236° unter Zers., wurden in 15 ccm 10%ig. KOH gel., mit 2,25 ccm Dimethylsulfat behandelt. Dabei wurde erhalten: a) der neutrale *Ester*, $C_{15}H_{13}O_5N_2Cl$, gelbe Krystalle (aus A.), F. 89—90°, völlig unl. in Alkalien und Carbonaten, b) *Monoester*, $C_{14}H_{11}O_5N_2Cl$, glänzende, rote Kryställchen (aus A.), F. 155°, ll. in Alkalien, unl. in Carbonaten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 547—51. 20/10. 1907. Cagliari. Chem.-pharmaz. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Amedeo Colombano u. **Battista Leonardi**, *Über einige Azoderivate des Guajacols.* Die im folgenden beschriebenen *Azoderivate* des *Guajacols* verhalten sich wie wahre Azophenole. Denn sie sind alle ll. in k. Alkalien, ohne daß eine Hydrolyse des gebildeten Salzes eintritt. Sie liefern ferner sämtlich mit Jodalkylen wie mit Dimethylsulfat leicht die entsprechenden stabilen Oxyäther u. mit Acetanhydrid und Natriumacetat in theoretischer Ausbeute die Acetylprodd. Wenigstens nach den bisherigen Verss. scheinen diese Acetylprodd. mit Phenylhydrazin das entsprechende *Acetyl-p-aminoprodukt* zu geben, was für die Azophenolgruppe dieser Körper spricht.

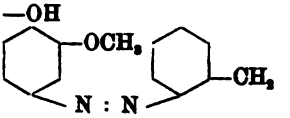
Experimenteller Teil. *Benzolazoguajacol* wurde in fast theoretischer Ausbeute nach MAMELI und PINNA (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 193; C. **1907**. II. 2044) erhalten, indem 93 g Anilin in 272,5 ccm HCl bei 0° mit 103 g $NaNO_2$ diazotiert und die so erhaltene Lsg. unter Rühren in eine Lsg. von 124 g Guajacol in 160 g NaOH bei 0° gegossen wurde. Neben der *Azoverb.*, F. 71°, wurden geringe Mengen des *Guajacoldisazobenzols*, F. 150°, erhalten. *Derivate der Azoverb. Acetylprod.*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$. B. Bei mehrstünd. Kochen der Azoverb. mit etwas überschüssigem Acetanhydrid und geschm. Natriumacetat. Rotbraune Krystalle (aus Lg.), F. 61°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., W., unl. in Alkalien. — *Methyläther* (*Benzolazoveratrol*). B. Beim starken Schütteln der Lsg. der Azoverb. in 10%ig. KOH durch etwas überschüssiges Dimethylsulfat. Krystalle (aus Lg.), F. 53—54° (F. nach JACOBSON, JAENICKE und F. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2686; C. **97**. I. 56) 44,5—45°), l. in organischen Solvenzien, unl. in Alkalien. — *Äthyläther*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. B. 4,5 g Azoverb. in absolutem A. werden in eine absolut alkoh. Lsg. von Natriumäthylat, enthaltend etwa 1 g Na, gegossen und mit 6 g C_2H_5J mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Lange Nadeln (aus A. u. W.), F. 86—89°, völlig unl. in Alkalien, ll. in organischen Solvenzien. — *o-Nitrobenzolazoguajacol*, $C_{13}H_{11}O_4N_3$ (Formel I.). B. 13,8 g o-Nitranilin in 23,35 ccm HCl, D. 1,2, werden mit W. verd., bei 0° mit 10,3 g $NaNO_2$ in etwa 100 ccm W. be-

handelt und in eine Lsg. von 12,4 g Guajacol in 80 ccm 20%ig. NaOH gegossen. Nadelförmige, feine, rote Kryställchen, F. 144°, ll. in organischen Solvenzien; gibt in Alkalien eine weinrote Färbung. — *Methyläther*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, mittels Dimethylsulfat bereitet, tiefrote Krystalle, F. 152°, völlig unl. in W. und Alkalien, wl. in Mineralsäuren. Das *m-Nitrobenzolazoguajacol*, $C_{13}H_{11}O_4N_3$, bildet gelbrote Nadeln (aus W. + A.), F. 124° (*Acetylprod.*, $C_{15}H_{13}O_5N_3$, Krystalle, F. 95—97°, ll. in A., Ä., Chlf., unl. in Alkalien), während die isomere *p-Verb.* mehr braune, nadelförmige Krystalle, F. 125—135°, bildet. — *o-Toluolazoguajacol*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (Formel II.). B. 10,7 g o-Toluidin in 23 ccm HCl, D. 1,2, werden mit 10,3 g $NaNO_2$ in etwa 100 ccm W. diazotiert und in eine Lsg. von 12,4 g Guajacol in 160 ccm 10%ig. NaOH gegossen. Rotbraune, nadelförmige Krystalle (aus A. + W.), F. 85°. *Acetylprod.*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, rote Rhomboeder (aus Lg.), F. 87°, l. in A., Ä., Bzl., W., unl. in Alkalien. — *α-Naphthylazoguajacol*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$ (Formel III.), braunschwarze

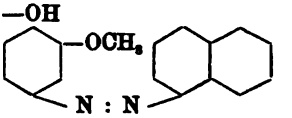
I.



II.



III.



Nadeln, F. 125°. *Acetylprod.*, $C_{19}H_{16}O_3N_2$. B. Aus 8,34 g des Azoguajacols durch mehrstünd. Erhitzen mit 3 g Acetanhydrid u. geschm. Natriumacetat. Dunkelrote, nadelförmige Krystalle (aus Lg.), F. 105—110°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. und Alkalien. Die isomere *β-Naphthylverb.*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, bildet hellgelbe Flocken (aus W. + etwas A.), F. 92—94°. *Methylester*, aus 11 g der β-Naphthylverb. in 20 ccm 10%ig. KOH durch 6 g Dimethylsulfat, F. 103—105°. — Aus dem Acetylprodukt des o-Toluolazoguajacols wurde durch Phenylhydrazin das von FICHTER u. SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3339; C. **1907**. I. 1606) bereits beschriebene *Acetylaminoguajacol*, F. 118—122°, erhalten. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 461—71; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 639—48. 3/11. 1907. Cagliari. Chem.-pharmaz. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Emil Fischer u. **Walter Schoeller**, *Synthese von Polypeptiden. XXII. Derivate des l-Phenylalanins.* (XXI. vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3704; C. **1907**. II. 1690.) Die Vff. haben eine bequemere Methode zur Spaltung des racemischen Phenylalanins in die optischen Komponenten ausgearbeitet, bei welcher die Formylverb. zur Anwendung kommt. Um das d-Phenylalanin zum Aufbau von Polypeptiden der natürlichen l-Verb. zu verwerten, haben sie es mit Br u. NO in d-α-Bromhydrozimtsäure verwandelt. Die Racemisierung ist hierbei etwas größer als bei den aliphatischen Aminosäuren und steigt auf etwa 25%. Fast das gleiche Resultat erzielt man hier durch $NaNO_2$ in starker bromwasserstoffsaurer Lsg. Bei Anwendung des Esters tritt hierbei die WALDENsche Umkehrung nicht ein. Auch *l-Leucin* läßt sich (als Hydrobromid) mit HBr (von 49%) und $NaNO_2$ in l-α-Bromisocapronsäure umwandeln (Racemisation 22%). — Die d-α-Bromhydrozimtsäure läßt sich durch PCl_5 leicht in das entsprechende aktive Chlorid verwandeln, das unschwer mit Glykokoll kuppelt. Aus der so entstehenden Bromverb. wurden l-Phenylalanylglycin nebst seinem Anhydrid dargestellt. Das umgekehrte Glycyl-l-phenylalanin läßt sich aus Chloracetylchlorid und l-Phenylalanin bereiten und liefert dasselbe Anhydrid, wie das isomere Dipeptid.

Experimenteller Teil. Zur *Reinigung von käuflichem dl-Phenylalanin* kocht man dieses so lange mit absolutem A. aus, bis es sich in überschüssiger, etwa 5%ig. HCl bei gelindem Erwärmen klar löst. — *Formyl-dl-phenylalanin*, $C_{10}H_{11}O_3N$

(Mol.-Gew. 193,09); zur Darst. erhitzt man dl-Phenylalanin dreimal mit käuflicher wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden auf dem Wasserbad und dampft unter vermindertem Druck wiederholt zur Trockene ein. Mkr. Krystalle (meist vierseitige Täfelchen) aus h. W., wird bei 164° (korr. 165,5°) weich, F. 167—168° (korr. 168,0 bis 169,8°); swl. in k. W. (etwa 240 Tle. bei 27°); ll. in Methylalkohol und A., schwerer l. in h. Aceton Essigester, noch schwerer in Ä. u. Bzl., fast unl. in PAe. Aus dem Gemisch mit gleichen Molekülen Brucin und sd. Methylalkohol scheidet sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit das *Brucinsalz des Formyl-d-phenylalanins* aus, das, aus sd. Methylalkohol umgelöst, sich mit NaOH in Brucin u. Formyl-d-alanin spaltet, welch letzteres aus der Mutterlauge mit $^5/_{10}$-n. HCl in Freiheit gesetzt wird. Nadeln oder Blättchen (aus h. W.); $[\alpha]_D^{20} = -75{,}43°$. — *Formyl-l-phenylalanin;* das Brucinsalz scheidet sich (bei wasserfreiem Methylalkohol) in warzenförmigen Krystallen aus. Formyl-l-phenylalanin, aus h. W. wiederholt umkrystallisiert, zeigte $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. $= +75{,}2°$. Beide Antipoden erweichen gegen 163° (korr.) und schmelzen gegen 167° (korr.), krystallisieren aus warmem W. in schiefen, vierseitigen Täfelchen, die häufig durch Abstumpfung der spitzen Ecken sechsseitig erscheinen; sie lösen sich leichter als der Racemkörper (Formyl-d-phenylalanin in etwa 145 Tln. W. bei 27°). Bemerkenswert ist der seidenartige Glanz der Krystalle im optisch reinen Zustande, der aber durch Beimengung einer geringen Menge des Racemkörpers verloren geht.

Die Abspaltung der Formylgruppe erfolgt leicht beim Kochen mit verd. SS., empfehlenswert ist $^1/_1$-n. HBr [Abscheidung des Bromhydrats von aktivem Phenylalanin in seidenglänzenden Nadeln (aus A. + Ä.) beim Eindampfen im Vakuum]. Aus dem Bromhydrat entsteht in wss. Lsg. oder in absol. A. mit wss. NH_3 das aktive *Phenylalanin*, $C_9H_{11}O_2N$ (165,09); $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. von l-Phenylalanin $= -35{,}14$ u. $-35{,}09°$, von d-Phenylalanin $+35{,}00$ u. $+35{,}14°$. Die aktiven Verbb. dürften nach dem Resultat der Rückverwandlung in die Formylverb. keine wesentlichen Mengen Racemkörper enthalten. Die von SCHULZE u. WINTERSTEIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **35**. 299; C. **1902**. II. 264) gefundenen höheren Werte für die spez. Drehung des l-Phenylalanins aus Keimpflanzen sind wahrscheinlich durch Beimengungen stark drehender Fremdkörper bedingt gewesen. — d-Phenylalanin schmeckt ausgesprochen **süß**, l-Phenylalanin leicht bitter. Beide schm. unter Zers. gegen 278° (korr. 283°), sie sind fast unl. in den gebräuchlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln, wl. in Methylalkohol; 1 Teil l-Phenylalanin löst sich in 32,4 Tln. W. von 25°. — *Äthylester, Chlorhydrat* desselben; farblose Nadeln (aus k. A. + Ä.), ll. in W. u. A.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. $= -7{,}6°$. — *d,α-Bromhydrozimtsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_2Br$ (257,1); aus l-Phenylalaninester, wss. HBr von 20% (HBr-Salz, schöne Nadeln), Br u. NO ist auf diese Weise dargestellt, etwas verunreinigt; der *l,α-Bromhydrozimtsäureäthylester* entsteht rein durch Esterifizieren von l,α-Bromhydrozimtsäure; farblose, angenehm riechende Fl., $Kp_{0,35}$. 110°; α etwa —24°.

d,β-Phenyl-α-brompropionylchlorid; aus ungereinigter d-Bromhydrozimtsäure ($\alpha = +9°$), gelöst in der dreifachen Menge von trockenem Ä. und PCl_5 ($^5/_4$ Mol.); farbloses, stechend riechendes Öl, $Kp_{0,35}$. ca. 90°; enthielt mindestens 25% Racemkörper; gibt mit Glykokoll und NaOH bei 0° *d,β-Phenyl-α-brompropionylglycin*, $C_{11}H_{12}O_3NBr$ (286,07) $= C_6H_5CH_2CHBrCO \cdot NHCH_2CO_2H$; glänzende Nadeln (aus Ä. + PAe. oder aus 50 Tln. h. W.); F. unscharf 144—145° (korr. 145—146°) zu einem gelben Öl; ll. in Ä., Essigester, A., Aceton, Chlf., l. in Bzl.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. für das nahezu reine Präparat $= +14{,}65°$; gibt mit 25%ig. wss. NH_3 Cinnamoylglycin u. *l-Phenylalanylglycin*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222,1) $= C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO \cdot NHCH_2CO_2H$; warzenförmige Aggregate von mkr. Nadeln (aus 30 Tln. Methylalkohol + Essigester); F. 224° (korr.) unter Zers., schmeckt anfangs fade, hinterher schwach bitter; all. in W., swl. in h. A.; die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus schwach sauer und

löst beim Kochen Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe. $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +54,20 u. +53,63°. — *Chloracetyl-l-phenylalanin*, $C_{11}H_{12}O_3NCl$ (241,6) = $ClCH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_5)CO_2H$; aus l-Phenylalanin in $^1/_1$-n. NaOH, äth. Chloracetylchlorid u. NaOH. Krystalle (aus 40 Tln. h. W.), F. gegen 126° (korr.); ll. in A., Aceton, Essigester, u. Chlf., l. in Ä., fast unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. = +51,25 u. +51,80°; gibt mit der fünffachen Menge von wss. NH_3 (25%ig.) bei 37° *Glycyl-l-phenylalanin*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222,1) = $NH_2CH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_5)CO_2H$; feine, biegsame Nädelchen (aus h. W.), F. gegen 267° (korr.) unter Zers.; l. in 15—20 Tln. h. W., wl. in h. A., Essigester, Chlf., Bzl. u. Ä., schmeckt bitter, reagiert auf Lackmus ganz schwach sauer; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +41,4 und +42,0°. — Cu-Salz; amorphe, blaue, in Wasser ll. Masse. — *Glycyl-l-phenylalaninanhydrid*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204,1) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$; entsteht aus den Estern von l-Phenylalanylglycin und Glycyl-l-phenylalanin u. alkoh. NH_3; am bequemsten ist die Darst. aus dem leichter optisch rein erhaltbaren *Glycyl-l-phenylalanin* (*Chlorhydrat von dessen Methylester*, weiße, feste Masse.) Das Anhydrid bildet mkr. feine, biegsame Nadeln (aus 40 Tln. W.); F. unscharf bei 260° (265,5° korr.) unter Bräunung u. Zers.; swl. in k. W. u. den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, l. in Eg.; $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. = +100,5 und +99,5°. (LIEBIGs Ann. **357**. 1—24. 17/10. [11/8.] 1907. Berlin. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Maurice Daufresne, *Vorkommen von p-Methoxyzimtaldehyd im Esdragonöl und über einige Derivate des Esdragols.* Das Esdragonöl liefert nach Entfernung der Terpene und des Esdragols durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck *p-Methoxyzimtaldehyd* in einer Menge von 0,5—4,5%. Gelbes Öl, Kp_{15}. 171°, D°. 1,137, wird durch $KMnO_4$ in saurer Lsg. zu Anissäure, durch Ag_2O in alkal. Lsg. zu p-Methoxyzimtsäure oxydiert; *Oxim*, F. 154°; *Semicarbazon*, F. 222°. Identisch mit dem von SCHOLTZ und WIEDEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 853; C. **1903**. I. 976) synthetisch dargestellten Prod.

Esdragol fixiert in Ggw. von alkoholfreiem, mit W. gesättigtem Ä. 1 Mol. HOJ unter B. von *p-Methoxyphenylpropandioljodhydrin* (*Esdragoljodhydrin*), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2J$. Pulverisiertes KOH verwandelt das Jodhydrin in *Esdragoloxyd*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot O}$, Kp_{12}. 138°, D°. 1,105, welches seinerseits HJ unter starker Wärmeentw. und B. eines noch nicht näher untersuchten Jodhydrins fixiert und bei der Dest. unter n. Druck teilweise in p-Methoxyhydrozimtaldehyd (FOURNEAU und TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1595; **141**. 662; C. **1905**. II. 237. 1628) übergeht. — *p-Methoxyhydrozimtsäure*, F. 101°. Unter dem Einfluß von 15%ig. wss. Kalilauge liefert das Esdragoljodhydrin *p-Methoxyphenylpropandiol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, F. 52°, Kp_{20}. 200—205°. Durch eine Benzollsg. von Dimethylamin wird das Esdragoljodhydrin in den *Aminoalkohol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp_{12}. 166—167°, D°. 1,038, F. des Chlorhydrats des Benzoylderivates 98°, durch eine solche von Diäthylamin in den *Aminoalkohol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, Kp_{12}. 187—189°, Kp_{755}. 308—310°, D°. 0,946, bildet kein krystallinisches Benzoylderivat, verwandelt.

In absol. methylalkoh. Lsg. geht Esdragol bei der Einw. von J und HgO in das *Methyljodhydrin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2J$, Kp_{14}. 178—180° unter teilweiser Zers., D°. 1,459, über. In der Siedehitze wird diesem Methyljodhydrin durch KOH 1 Mol. HJ entzogen unter B. der *Verb.* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3) : CH_2$, Kp_{15}. 144 bis 145°, Kp_{760}. 262—264° (korr.), D°. 1,073, die durch 20%ig. H_2SO_4 zu *Anisylaceton* verseift wird. Gegen trockenes KOH u. wss. Kalilauge ist das Methyljodhydrin beständig, durch gesätt. $AgNO_3$-Lsg. wird es in einen Salpetersäureester verwandelt, der sich bei der Dest. im Vakuum unter B. von Anisylaceton zers. Mit Mg reagiert

das Methyljodhydrin unerwarteterweise unter Rückbildung von Esdragol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 875—77. [18/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

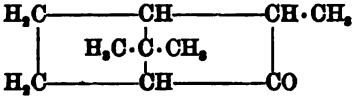
H. Rupe und **E. Busolt**, *β-Phenylzimtsäure* (*β,β-Diphenylacrylsäure*). Die S. $(C_6H_5)_2C:CH\cdot COOH$ bildet sich nach KOHLER u. JOHNSTIN (Amer. Chem. Journ. **33**. 35; C. **1905**. I. 525) in allerdings nur kleiner Menge bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Bromzimtsäure; nachdem Vff. vergeblich versucht hatten, durch *Kondensation von Benzophenon mit Malonester* rascher zum Ziel zu kommen, fanden sie schließlich, daß der Ester der zugehörigen β-Oxy-β-phenylhydrozimtsäure zu 95% der Theorie durch *Einw. von Bromessigester auf Benzophenon bei Ggw. von Zink* erhalten wird:

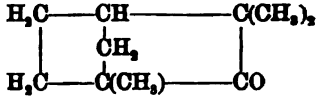
$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2CO + Br\cdot CH_2\cdot COOR + Zn = \\ (C_6H_5)_2C<^{O\cdot ZnBr}_{CH_2\cdot COOR} \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C<^{OH}_{CH_2\cdot COOR}\end{matrix}$$

Die freie Oxysäure bleibt beim Dest. unverändert, spaltet aber beim Kochen mit Acetanhydrid W. ab unter B. von β-Phenylzimtsäure. — Die erwähnte Beständigkeit der phenylierten Oxysäure bildet ein Beispiel dafür, welch verschiedenen Einfluß *Phenyl-* u. *Methylgruppen* in dieser Richtung ausüben: Kondensiert man *Acetophenon mit Bromessigester und Zink*, so erhält man direkt *β-Methylzimtsäure*, $(CH_3)(C_6H_5)C:CH\cdot COOH$, da die methylierte Oxysäure, $(CH_3)(C_6H_5)C(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$, überhaupt nicht existenzfähig ist. Bei dem angegebenen Verf. erreicht die Ausbeute an β-Methylzimtsäure 90% der Theorie, während bei Benutzung von Jodessigester (SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1090; **40**. 1589; C. **1904**. I. 1261; **1907**. I. 1625) sich viel weniger bildet. — *β-Oxy-β-phenylhydrozimtsäureäthylester*, $C_{17}H_{18}O_3$. Nadeln aus verd. A., bei langsamer Ausscheidung zollange Prismen; F. 87°; ll. in organischen Solvenzien, auch in h. W. zl.; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen rotbraun. — Die Verseifung durch 24-stdg. Kochen mit 25%ig. methylalkoh. Kali ergab 70% der Theorie an *freier Oxysäure*, $C_{15}H_{14}O_3$; perlmutterglänzende Nädelchen aus verd. A.; F. 212°; ll. in A., Eg., Aceton, wl. in Chlf., Ä., Bzl., Lg., swl. in k. W. — Geht bei 3-stdg. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat in *β-Phenylzimtsäure*, $C_{15}H_{12}O_2$, über; flimmernde Blättchen aus A.; F. 162°; unzers. destillierbar, scheint aber bei der Einw. von Brom oder Bromwasserstoff die COOH-Gruppe leicht abzuspalten; ll. in A., Eg., Ä., Bzl., wl. in h. W. — NH_4-Salz. Büschelförmig vereinigte Nädelchen, swl. in W. — Ca-Salz. Nadeln. — Ba-Salz. Amorph. — Mg-Salz. Zll., krystallinische M. — Von 4%ig. $KMnO_4$ wird die sodaalkal. Lsg. der S. quantitativ zu *Benzophenon* oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4537—40. 23/11. [4/11.] 1907. Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Über die Abtrennung des Camphers $C_{10}H_{16}O$ aus campherhaltigem Fenchon. — II. Über das Santen C_9H_{14}.)* *Campher* und *Fenchon* zeigen in ihrem chemischen Verhalten so große Ähnlichkeit miteinander, daß bisher noch kein einfaches Verf. zu ihrer völligen Trennung voneinander bekannt ist. Vf. hat nun in der *Destillation über metallischem Natrium* ein geeignetes Mittel gefunden, welches das Fenchon unangegriffen läßt, während es den Campher in Form des Na-Salzes festhält. Selbst noch bei Gemischen mit 25% Campher gelang es, nach zweimaliger Wiederholung der Operation, einheitliches Fenchon ohne wesentliche Verluste zu isolieren; bei noch campherreicheren Präparaten wird naturgemäß auch ein Teil des Fenchons von dem sich entwickelnden Wasserstoff angegriffen. — Diese Beobachtungen sprechen gegen die Richtigkeit der WALLACHschen Fenchonformel (I.) und stützen die SEMMLERsche

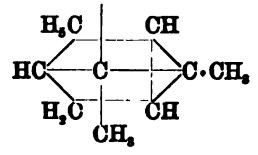
Formel (II.), in welcher kein H-Atom vorhanden ist, das durch die Nachbarstellung des Carbonyls reaktionsfähig werden könnte.

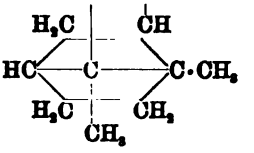
I. 

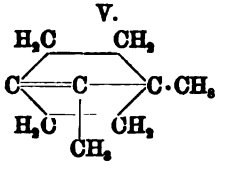
II. 

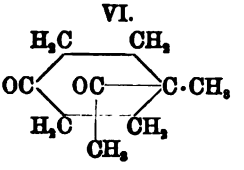
In den *Vorläufen des ostindischen Sandelholzöles*, das zu 90—95% aus *α*- und *β*-Santalol besteht, findet sich neben Sesquiterpenen (*α*- und *β*-Santalen), Teresantalsäure, Estern und Ketonen ein KW-stoff C_9H_{14}, das *Santen*, welches von F. MÜLLER (Arch. der Pharm. **238**. 366; C. **1900**. II. 479) entdeckt und durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert worden ist. Im Anschluß an die Arbeiten von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3321; C. **1907**. II. 906), sowie SEMMLER und BARTELT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3101. 4465; C. **1907**. II. 699; **1908**. I. 44) über die Teresantalsäure und die Santalene, ist nunmehr auch die Konstitution des Santens aufgeklärt worden. — Das von HEINE & Co. bezogene Rohmaterial besaß nach der Dest. über Natrium die folgenden Konstanten: Kp_9. 31—33°; D^{20}. 0,863; n_D = 1,46658; optisch-inaktiv. Aus der Mol.-Refr. 39,2 ergibt sich bereits, daß ein einfach ungesättigter bicyclischer KW-stoff vorliegt, und dementsprechend ließ sich dann auch durch die Oxydation mit $KMnO_4$ und Ozon das Vorhandensein einer Doppelbindung nachweisen. Behandelt man eine Bzl.-Lsg. des Santens bei Ggw. von W. 4 Stdn. mit einem kräftigen Ozonstrom und zers. das Prod. mit Wasserdampf, so bleibt in der wss. Lsg. in quantitativer Menge eine *Verb.* $C_9H_{14}O_2$ gelöst: Kp_9. 124—127°; D^{20}. 1,024; n_D = 1,46658; Mol.-Refr. 41,66, berechnet für ein *Diketon* der angegebenen Zus. 41,80. Daß in der Tat ein Diketon vorliegt, ergab sich aus der B. eines *Dioxims*, $C_9H_{16}O_2N_2$ (Krystalle aus Methylalkohol, F. 129°), und eines *Disemicarbasons*, $C_9H_{14}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$, vom F. 216°. — Bei der Behandlung des Diketons mit alkal. Bromlsg. trat starke Abscheidung von *Bromoform* ein und entstand gleichzeitig eine *Ketonsäure*, $C_8H_{12}O_3$, die als Rohprod. den Kp_9. 175—205° aufwies u. ein *Semicarbason*, $C_9H_{15}O_3:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, vom F. 168° bildete.

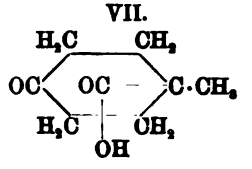
Es ist demnach anzunehmen, daß beim Kochen der *Teresantalsäure* (III.) mit verd. H_2SO_4 sich 1 Mol. H_2O anlagert, worauf die entstandene Oxysäure in das *Lacton* IV. übergeht; durch CO_2-Absprengung erhält man aus diesem das *Santen*, dem hiernach Formel V. zukommt. Das aus diesem bei der Ozoneinw. hervorgehende *Diketon* enthält im Sinne der Formel VI., wie auch die B. von $CHBr_3$ bei der Überführung in die *Ketonsäure* VII. zeigt, eine Methylgruppe:

III. 

IV. 

V. 

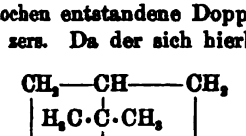
VI. 

VII. 

Unter den im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles vorhandenen Verbb. stehen demnach in genetischem und chemischem Zusammenhange: einerseits die

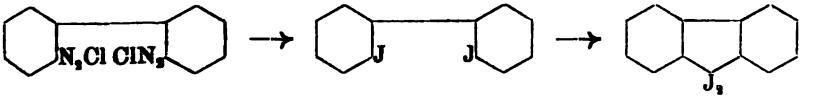
tricyclischen und bicyclischen Santalole und Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, andererseits die tricyclische Teresantalsäure und das bicyclische Santen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4591—98. 23/11. [13/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

J. Houben u. **Hans Doescher**, *Über den Hydropinencarbonsäurealdehyd.* Im Anschluß an die Verss. HOUBENs über die Einw. von CO_2 u. O auf die aus Pinenhydrochlorid, Bornyl- u. Isobornylchlorid erhältlichen Mg-Derivate haben Vff. nunmehr das *Hydropinenmagnesiumchlorid* mit *Methylformanilid* (vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 490; C. **1904**. I. 804) in Rk. gebracht u. die nach 8-stünd. Kochen entstandene Doppelverb. $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(OMgCl)(C_{10}H_{17})$ mit Eis + verd. S. zers. Da der sich hierbei bildende *Hydropinencarbonsäurealdehyd* nebenstehender Formel leicht veränderlich ist, so führt man ihn am besten gleich in die *Bisulfitverb.* über (Ausbeute 23—24 g aus 50 g $C_{10}H_{17}Cl$). Gelbliche Blättchen, swl. in A., unl. in Ä.; zers. sich beim Erhitzen und löst sich in W. unter Abscheidung des *freien Aldehyds* als krümliche, intensiv nach Campher riechende M., die sich rasch oxydiert und mit Wasserdampf sehr flüchtig ist; der sich beim Zutritt von Luft sofort bedeutend erniedrigende F. scheint oberhalb 120° zu liegen. Ausbeute 16 g. — Oxim und Semicarbazon des Aldehyds werden am besten direkt aus der Bisulfitverb. dargestellt. — *Oxim*, $C_{11}H_{19}ON$. In den meisten organischen Solvenzien ll. Nädelchen (aus PAe.), deren Geruch an Campheroxim erinnert; F. 60 bis 61°; Kp_{12}. 143°; bei 3-stünd. Kochen mit Acetanhydrid entsteht ein aus A. oder Eg. krystallisierender Körper. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}ON_3$. Nädelchen aus 60%ig. A. oder aus Bzl.; F. 220°; swl. in Lg., PAe. — Das *Methylformanilid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$, wurde durch 6-stünd. Kochen von Methylanilin mit wasserfreier Ameisensäure nahezu quantitativ als gelbliches Öl vom Kp_{760}. 263°, bezw. Kp_{11}. 121° gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4576—79. 23/11. [12/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.



A. Slingervoet Ramondt, *Zusammenstellung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Gesamtgebiet des Kautschuks.* (Ausgelassen sind botanische Betrachtungen, zahlreiche Patentschriften und kurze Artikel unbedeutenden Inhalts.) (Gummi-*Ztg.*, Dresden **21**. 1047—51. 1076—79. 1096—1100. 1123—27.) ALEXANDER.

Luigi Mascarelli, *Über Derivate des Diphenyljodoniumhydrats. Eine neue Klasse von heterocyclischen Substanzen, die Jod in geschlossener Kette enthalten. o-Dijoddiphenyl* gibt leicht das Chlorid des entsprechenden *Dijodosoderivates*, $Cl_2J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$, das mit verd. KOH das *o-Dijodosodiphenyl*, $OJ \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot JO$, ergibt, aus dem beim Kochen mit W. *o-Dijododiphenyl*, $O_2J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$, erhalten wird. Mit feuchtem Silberoxyd bildet die Dijodoso- u. die Dijodoverb. eine alkal. Fl., die alle Rkk. der Jodoniumbasen zeigt und beim Einengen das Hydrat des *Diphenylenjodoniums* (Formel I.) abscheidet. Das Jodid dieser Base erwies sich als identisch mit dem bei der Darst. des o-Dijoddiphenyls erhaltenen braunen Pulver (s. u.). Augenscheinlich tritt bei der Umwandlung der Tetrazoverb. in Dijoddiphenyl eine Wanderung der Jodatome im Molekül unter B. des mit dem o-Dijoddiphenyl isomeren Diphenylenjodoniumjodürs ein gemäß dem Schema:



Tetrazoverb. o-Dijoddiphenyl Jodür des Diphenylenjodoniums.

Diese Umlagerung entspricht dem Übergang von Diaminodiphenyl in Carbazol.

Experimenteller Teil. *o-Dijoddiphenyl*, $C_{12}H_8J_2$. o-Diaminodiphenyl, F. 81°, von TÄUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 198), wird diazotiert, das Salz des Tetrazoprod. mit KJ-Lsg. zers. u. mit Ä. extrahiert. Nadelförmige, weiße Krystalle (aus wss. A.), F. 108°. Aus dem in Ä. unl. braunen Pulver wurde neben Carbazol das Isomere des o-Dijoddiphenyls, das *Diphenylenjodoniumjodür*, $C_{12}H_8J_2$, hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, F. 210—211°, isoliert. — *Tetrachlorür des o-Dijodosodiphenyls*, $C_{12}H_8J_2Cl_4$. B. beim Durchleiten eines langsamen Cl-Stromes durch eine Chlf.-Lsg. von o-Dijoddiphenyl. Gelbe Krystalle, F. 130—135° unter Zers., die bei zweitägiger Einw. von 4%ig. KOH das *o-Dijodosodiphenyl*, gelbliches, amorphes Pulver, F. 109 bis 110°, ergeben. Dieses verwandelt sich beim Kochen mit W. in das *o-Dijododiphenyl*, weiße, dünne Krystalle, gegen 280° sich zers. Letzteres gibt mit KJ das obige *Diphenylenjodoniumjodür* (s. o.), das mit Ag_2O und W. eine stark alkal. Lsg. bildet, aus der durch Einengen dünne, weiße Krystalle (*Hydrat des Diphenylenjodoniums* [?]), bei 130° sich schwärzend u. bei 145—148° sich zers., unl. in Ä. und Bzl., erhalten wurden. Durch Kochen mit Essigester wurde beim Abkühlen der Lsg. das *Acetat* $C_{14}H_{11}O_2J$ (Formel II.), harte, weiße Prismen, bei etwa 187° sich

I. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\!JOH$. II. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\!JOCOCH_3$ III. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\!J\cdot OOC\cdot COOJ<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$

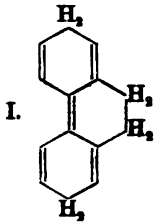
bräunend u. bei 195,5° unter Zers. schm., erhalten. Kryoskopische Molekulargewichtsbestst. ergaben 376 statt 338 der Theorie. Die ursprüngliche alkal. Lsg. fällt mit den meisten SS. oder Alkalisalzen; das Chlorid ist ein weißer, voluminöser Nd., Bromid u. Jodid ist gelblich, Sulfat, Phosphat u. Nitrat sind weiß, Chromat u. Dichromat gelb. — *Oxalat* (Formel III.), farblose Prismen (aus A.), an der Luft sich gelb bis rot färbend, F. 191—192° unter Zers. — Die diesen Salzen zugrunde liegende Base wird auch aus dem Dijodoso- u. dem Dijododiphenyl durch feuchtes Ag_2O erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 562—67. 20/10. 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. Tschitschibabin, *Über einige phenylierte Derivate des p,p-Ditolyls.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 925—36. 30/10. 1907. — C. **1907**. II. 56.) LUTZ.

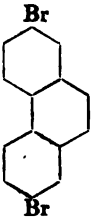
F. M. Jaeger, *Über Halogenderivate des Bensophenons und des Di- und Triphenylmethans.* 1. *2-Brombensophenon* (MONTAGNE Darsteller). Aus A. große, farblose, stark glänzende, monoklin-prismatische Krystalle, F. 42°. 0,5045 : 1 : 0,9322, β = 96° 35,5′. Nach c gestreckt. Spaltbarkeit deutlich nach m, sehr gut nach c. D^{14}. 1,517. — 2. *Phenylindoxazen* (MONTAGNE Darsteller). Aus Ä. hochglänzende, abgeplattete Nadeln oder Tafeln, F. 84°, rhombisch-bipyramidal, 0,7905 : 1 : 1,2600. Spaltbarkeit vollkommen nach {010}, gut nach {100}. D^{15}. 1,295. — 3. *Tri-p-bromtriphenylmethan* (FISCHER Darsteller) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 336; C. **1905**. I. 530), rhombisch-bipyramidal, 0,5896 : 1 : 0,9003, D^{16}. 1,752. Über alle übrigen aufgeführten Verbb. ist bereits früher berichtet worden (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**. 127; **25**. 384—405; **26**. 275; C. **1905**. I. 1325; **1907**. I. 475—77; II. 1243). (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 50—60. 12/11. 1907. Zaandam.) ETZOLD.

Julius Schmidt u. **Robert Mezger**, *Über 2,7-Dibromphenanthren und 2,7-Dibromphenanthrenchinon.* (*Studien in der Phenanthrenreihe.* XXII. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4240; C. **1907**. II. 1845.) Das l. c. beschriebene α-Tetrahydrophenanthren (I.) gibt mit Br ein Dibromphenanthren, das entsprechend seiner Oxydation zu 2,7-Dibromphenanthrenchinon (III.) das 2,7-Derivat ist. — An-

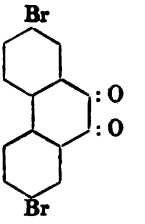
schließend an die Arbeiten von SCHMIDT u. SÖLL über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinonderivaten wurde das *Dioxim*



I.



II.



III.

des 2,7-Dibromphenanthrenchinons und seine Abkömmlinge untersucht; es ergab sich folgende Reihe:

	IV.	V.	VI.
$Br \cdot C_6H_3 \cdot C:O$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C:N \cdot OH$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C:N$
$Br \cdot C_6H_3 \cdot C:O$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C:N \cdot OH$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C:N$ >O
feurig ziegelrot	hell ockergelb	leuchtend gelb	farblos.

Auch hier wird, wie in der Phenanthrenchinondioximreihe, aus einer gelbgefärbten chinoiden Verb. durch Abspaltung von W. eine Substanz erhalten, die den gleichen Kern enthält, wie die erste, aber farblos ist. Andererseits weisen die Diacetylverbb. des Phenanthrenchinondioxims u. des 2,7-Dibromphenanthrenchinondioxims einen bemerkenswerten Unterschied auf, indem das erstere farblos, das letztere gelb gefärbt ist. Da eine konstitutionelle Verschiedenheit in dem Kern dieser beiden Verbb. nicht anzunehmen ist, so ergibt sich, daß ein und derselbe chinoide Kern Veranlassung gibt zur B. eines farblosen oder eines gefärbten Derivats, je nachdem am Kohlenstoff desselben Wasserstoff oder Brom gebunden ist.

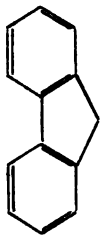
Läßt man auf das *α*-Tetrahydrophenanthren Brom in Chlf. zunächst in der Kälte, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade einwirken, so erhält man neben geringen Mengen *9-Bromphenanthren* das *2,7-Dibromphenanthren* (II.); Nadeln aus A., F. 199—200°; sll. in Chlf. und CS_2; l. in Bzl., weniger l. in Eg. und Ä.; wl. in Methylalkohol u. A. — Bei der Oxydation des 2,7-Dibromphenanthrens mit CrO_3 in w. Eg.-Lsg. entsteht das *2,7-Dibromphenanthrenchinon*. — Durch Hinzufügen einer kons. wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin zu einer sd. absol.-alkoh. Lsg. des Chinons wird in Ggw. von Bariumcarbonat das *Dioxim* (IV.) erhalten; hell- oder ockergelbe Nadeln aus A., F. 290° unter Zers.; l. in Ä. und Bzl., weniger l. in Methylalkohol und A., fast unl. in Chlf., Eg., CS_2; l. in k. kons. H_2SO_4 mit weinroter, in der Wärme mit gelber Farbe. — Zur Darst. der *Diacetylverb.* (V.) suspendiert man das Dioxim in Acetanhydrid und leitet HCl ein; schwefelgelbe Nadeln, F. 250° unter Zers.; l. in Eg., Acetanhydrid und Bzl., sonst wl.; es gibt beim Kochen seiner alkoh. Lsg. mit Tierkohle das Dioxim. — Das *2,7-Dibromphenanthrofurasan* (*Anhydrid des 2,7-Dibromphenanthrenchinondioxims*, VI.) entsteht beim Schütteln des Dioxims mit NaOH u. Benzoylchlorid in Ggw. von Bzl.; farblose Nadeln aus A., F. 306°; l. in CS_2 und Chlf., sonst wl.; l. in k. konz. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe, die in der Wärme in Rotgelb umschlägt; es wird durch HNO_3 + kons. H_2SO_4 nitriert. — *Pikrat des 9-Bromphenanthrens*, $C_{14}H_9Br \cdot C_6H_3O_7N_3$ Gelbe Nadeln aus A., F. 118°, sll. in Chlf.; ll. in Bzl. u. Eg., zl. in Methylalkohol A., Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4560—66. 23/11. [7/11.] Stuttgart. Technische Hochschule. Lab. f. allgem. Chemie.) SCHMIDT.

Julius Schmidt u. **Robert Mezger**, *Über Hydrierung des Fluorens*. Hydrie-

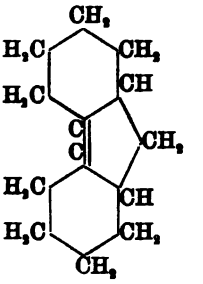
rungsversuche des Fluorens (I.) mittels Na + Amylalkohol oder HJ + P unter Bedingungen, die nach SCHMIDT und SÖLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4240; C. **1907**. II. 1845) beim Phenanthren die Anlagerung von 2 oder 4 Atomen Wasserstoff bewirkten, verliefen resultatlos. Bei Temperaturen von 175° und höher findet unter den beim Phenanthren angegebenen Bedingungen auch hier Hydrierung statt, führt aber stets zu dem *Dekahydrofluoren* (II.). — Das von LIEBERMANN u. SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 181) beschriebene *Fluorenperhydrür*, $C_{13}H_{22}$, konnte nicht erhalten werden. — Die kurzen Angaben von GUYE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **4**. 266) über das Dekahydrofluoren erfordern eine Ergänzung und Berichtigung. — Das *Octohydrofluoren* von GUYE existiert nicht und dürfte im wesentlichen *Dekahydrophenanthren* gewesen sein. — Zur Darst. des *Dekahydrofluorens* erhitzt man zweckmäßig Fluoren mit HJ (D. 1,96) und rotem P in einem mit CO_2 gefüllten Rohr langsam innerhalb 4 Stdn. auf 175° und hält dann 10 Stdn. auf dieser Temperatur. Das Dekahydrofluoren ist ein Öl vom Kp_{757}. 258°; D^{20}_4. 1,012; n_D^{20} = 1,5060; l. in Chlf., CS_2, Bzl. und Lg., in ca. 15 Tln. Eg., 20 Tln. A. und 30 Tln. Methylalkohol; es wird von konz. HNO_3 nitriert; beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 gibt es unter allmählicher Lösung folgende Farben: gelb, gelbrot, weinrot, violett, dunkelviolett. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ treten erst gelbbraune, dann dunkelviolette Färbungen auf. Beim Verdünnen der violetten Lsg. geht die Färbung in Blaugrün über. — Zur Wiederholung des LIEBERMANN-SPIEGELschen Vers. wurde Fluoren mit HJ (D. 1,70) und rotem P in einem mit CO_2 gefüllten Rohr 13 Stdn. auf 250° erhitzt; es wurden neben geringen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials nur die Dekahydroverb. erhalten. — Das gleiche Prod. lieferte eine Wiederholung des Vers. von GUYE, Erhitzen von Fluoren mit HJ (D. 1,70) und rotem P innerhalb 8 Stdn. auf 250°; ein Prod. vom Kp. 272 bis 273° konnte nicht isoliert werden. Da GUYE nach seiner Angabe phenanthrenhaltiges Fluoren verwandte, so dürfte er neben Dekahydrofluoren das *Dekahydrophenanthren* vom Kp. 272—275° in Händen gehabt haben. — Durch weitere Verss. wurde gezeigt, daß das Fluoren durch HJ u. P einerseits bei 150° nicht verändert wird, andererseits aber auch bei höheren Temperaturen (300°) nicht mehr als zehn Atome Wasserstoff anlagern kann. — Auch die Hydrierung des Fluorens nach SABATIER und SENDERENS bei 150° ergab das Dekahydrür. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4566—70. 23/11. [7/11.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allg. Chem.)

SCHMIDT.

I.



II.



L. Rosenthaler, *Zur Einteilung der Glucoside.* Vf. bezeichnet die Glucoside als Verbb. von Kohlehydraten (einschließlich Dextrin etc.) mit organischen Nichtkohlehydraten (*Aglykonen*), die unter Aufnahme von W. in ihre Komponenten gespalten werden können. Nach dieser Definition sind also die Osazone, die Verbb. der Glucuronsäure und des Mannits, sowie die Additionsprodd. der Kohlehydrate, wie Glucose-Acetaldehyd, keine Glucoside, doch werden die Glucuronsäure- und Mannitverbb. anhangsweise in der Einteilung aufgeführt. Die vom Vf. gegebene Einteilung baut sich auf der Konstitution der Aglykone als Haupteinteilungsprinzip auf; die Nebeneinteilung ist mit Hilfe der Kohlehydrate durchgeführt worden. Die Aglykone zerfallen in N-freie, N-haltige u. N- u. S-haltige; ihre weitere Gliederung erfolgt nach den in der organischen Chemie üblichen Grundsätzen, also etwa in

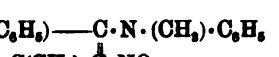
aliphatische, hydrocyclische, aromatische u. heterocyclische Aglykone. Schwierigkeiten macht nur die Unterbringung derjenigen Glucoside, deren Aglykon aus mehreren Körpern besteht. Bezüglich der weiteren Einzelheiten der Einteilung sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle **48**. 949—55. 14/11. 1907. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

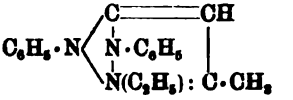
I. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe*. Fortsetzung von Pharmaceut. Review **25**. 257; C. **1907**. II. 1914. Vf. gibt eine Übersicht über die zu den vorher besprochenen Naphthochinonen gehörigen Hydrochinone u. Chinhydrone und erörtert ihre Eigenschaften, besonders auch im Vergleich zu den entsprechenden Verbb. der Benzolreihe. Im Anschluß daran finden die Oxyverbb. der Naphthochinone u. -hydrochinone, das *Juglon* (u. auch *Hydrojuglon* = Trioxynaphthalin), sowie das *Naphthasarin* Erwähnung. Weiterhin geht Vf. auf die vom Diphenyl u. dessen Alkylderivaten sich ableitenden Chinone (Phenylbenzochinon u. a.) und die aus ihnen erhältlichen Verbb. darunter das *Cedriret* u. *Cörulignon*, sowie das eine Oxyverb. des Amylennaphthochinons darstellende *Lapachol* ein. Zum Schlusse bespricht er das V. von Derivaten des Diphenylketons und Euxanthons, als deren Muttersubstanzen die bisher im pflanzlichen Organismus nicht aufgefundenen KW-stoffe Diphenylmethan, -äthan u. -propan gelten können. Die meisten dieser Farbstoffe lassen sich mit Rücksicht auf ihre Konstitution nach Vf. in die beiden Gruppen: 1. Oxy- u. Methoxyverbb. des Diphenylketons und 2. Oxy- und Methoxyverbb. des Xanthons einordnen; als Glieder der ersten dieser Gruppen pflanzlicher Farbstoffe werden das *Cotoin*, das *Maclurin* und das *Kinoin*, als solche der Xanthongruppe das *Euxanthon*, das *Gentisein* und dessen Methyläther, das *Gentisin*, sowie das *Datiscetin* aufgeführt. Als Tetraoxyverb. eines Phenylphenyläthylketons kann das öfters als Glucosid gefundene *Phloretin* angesehen werden. (Pharmaceut. Review **25**. 332—39. Nov. 1907.) HELLE.

A. Michaelis u. **Georg Mielecke**, *Über die Nitrosoverbindungen der Pseudopyrine und über 2-Alkylanilopyrine*. In der Pyridinreihe (MICHAELIS, LIEBIGS Ann. **339**. 117; C. **1905**. I. 1398) sind bis jetzt nur Nitrosoverbb. der Antipyrine bekannt, während Thio-, Seleno- u. Anilopyrine derartige Verb. nicht geben. Im Gegensatz hierzu bilden die den Pyrinen isomeren Pseudopyrine ausnahmslos Nitrosoderivate, wie dies kürzlich MICHAELIS, DORN u. VON DER HAGEN (LIEBIGS Ann. **352**. 190; C. **1907**. I. 1045) auch für die Pseudothio- und -selenopyrine gezeigt haben. Das gleiche gilt nach den Verss. der Vff. auch für das *Pseudoanilopyrine* und seine höheren Homologen, die in der Stellung 5 ein höheres Alkyl enthalten. Auch die *Pseudoantipyrine* geben Nitrosoverbb., doch scheinen diese schwer isolierbar zu sein. So färbt sich eine Eg.-Lsg. von *1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrasol* (*Pseudoäthylantipyrin*) mit $NaNO_2$ intensiv grün und scheidet dann auf Zusatz von W. ein grünes Öl aus, das sich schnell dunkel färbt und keine krystallisierte Verb. liefert. — Das *4-Nitrosopseudoanilopyrin* (I.) wird durch Hinzufügen einer kons. wss. Lsg. von $NaNO_2$ zu einer Lsg. von Pseudoanilopyrin in Eg. und Fällen der Lsg. mit W. erhalten; blatt- oder tafelartige Krystalle aus Ä. + PAe., F. 89°; ll. in A., Ä., Essigäther, swl. in PAe. Es färbt eine Lsg. von Phenol in H_2SO_4 rot; beim Eingießen der Lsg. in viel W. u. Übersättigen mit NaOH geht die Färbung in Grün über. Die gleiche Rk. zeigen alle weiter unten beschriebenen Nitrosoverbb. — $C_{17}H_{16}ON_4 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln, schm. bei 156° unter Aufschäumen, wird durch W. unter Abgabe von HCl zersetzt.

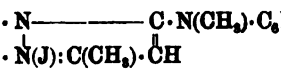
Die Darst. der höheren Homologen des Pseudoanilopyrins, bezw. deren Nitrosoverbb. erforderte die Gewinnung der 2-Alkylanilopyrine. Letztere werden nach zwei Methoden erhalten. 1. Man führt die 2-Alkylantipyrine mittels $POCl_3$ in die Antipyrinchloride und diese durch Erhitzen mit Anilin in die

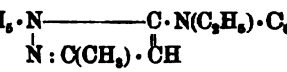
2-Alkylanilinopyrine über. 2. Man stellt aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol durch Erhitzen mit Jodalkylen die entsprechenden Jodalkylate (= jodwasserstoffsauren Salze der 2-Alkylanilopyrine) dar und scheidet aus der wss. Lsg. derselben durch NaOH die freien Pyrine ab. Es wurden so das 2-Äthyl-, 2-Propyl- und 2-Benzylanilopyrin und aus diesen über die Jodmethylate die Pseudoanilopyrine gewonnen. — Das *2-Äthylanilopyrin* (II.) wird aus Ä. + PAe. in gelblichen, monoklinen

I. 

II. 

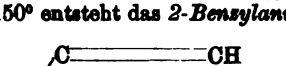
Krystallen vom F. 69,5° erhalten, sd. bei 22 mm und 230° unter teilweiser Zers., l. sich in A., Ä., Bzl., wenig in Lg. u. PAe.; seine alkoh. Lsg. reagiert alkal. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. — $(C_{16}H_{19}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen aus A, F. 199°. — $C_{16}H_{19}N_3$, HJ. Nadeln aus W., F. 182°, wl. in k. W., ll. in h. W. u. in A.; ist identisch mit dem Jodmethylat des Phenylmethylanilinopyrazols. — Pikrat, $C_{16}H_{19}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus A., F. 131°. — $C_{16}H_{19}N_3 \cdot H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 178°. — Mit Alkyljoden verbindet sich das Äthylanilopyrin bei gelindem Erwärmen. — *Jodmethylat* (III.), Nadeln aus A., F. 159°. — *Jodäthylat*, $C_{16}H_{19}N \cdot C_2H_5J$. Krystalle, F. 146°. — *Jodpropylat*, $C_{16}H_{19}N \cdot C_3H_7J$. Blättchen, F. 107°. — *Jodbenzylat*, F. 187°. — *Jodacetylat*, F. 180,5°. — Durch Dest. des Jodäthylats des Äthylanilopyrins entsteht das *Pseudoäthylanilopyrin* (IV.), gelbes

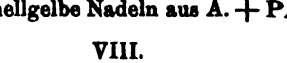
III. 

IV. 

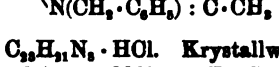
Öl, Kp_{20}. 235°; l. in verd. HCl; wird aus dieser Lsg. durch W. wieder gefällt, regeneriert beim Erhitzen mit C_2H_5J im Rohr das Jodäthylat des Äthylanilopyrins. — $(C_{16}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen, F. 189°. — *4-Nitrosoverb.*, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot NO$. Dunkelgrüne Krystalle aus Ä. + PAe., F. 98°. — $C_{16}H_{16}ON_4 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln. F. 140°.

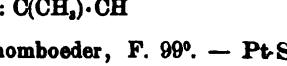
Das *2-n-Propylanilopyrin* (V.) krystallisiert in hellgelben Nadeln vom F. 50°. — $(C_{19}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen, F. 197°. — $C_{19}H_{21}N_3 \cdot HJ$. Nadeln, F. 173,5°. — *Jodmethylat*, F. 179°. — *Jodäthylat*, F. 118°. — *Jodpropylat*, F. 154 bis 155°. — Durch Dest. des Jodpropylats unter vermindertem Druck wird das *Pseudo-n-propylanilopyrin* (VI.) erhalten; monokline Krystalle aus A, F. 74°; ll. in

V. 

VI. 

organischen Lösungsmitteln, wl. in W. — Pt-Salz, F. 156°. — *4-Nitrosoverb.*, $C_{19}H_{20}N_4 \cdot NO$. Grüne Krystalle; F. 73°. — $C_{19}H_{20}ON_4 \cdot HCl$. Gelb; F. 129°. — Beim Erhitzen des Anilinophenylmethylpyrazols mit überschüssigem Benzylchlorid im Rohr auf 150° entsteht das *2-Benzylanilopyrin* (VII.); hellgelbe Nadeln aus Ä. + PAe.,

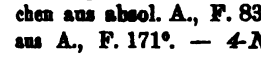
VII. 

VIII. 

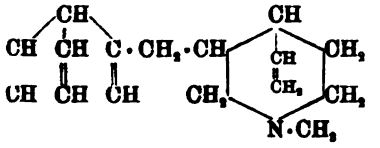
F. 84°. — $C_{23}H_{21}N_3 \cdot HCl$. Krystallwasserhaltige Rhomboeder, F. 99°. — Pt-Salz, Rotgelbe Nadeln, F. 206°. — HJ-Salz, F. 169°. — $(C_{23}H_{21}N_3)_2H_2Cr_2O_7$, F. 172°. — *Jodmethylat*, F. 137°. — *Jodäthylat*, F. 149°. — *Jodpropylat*, F. 159°. — *Chlorbenzylat*, $C_{30}H_{28}N_3Cl$. Nadeln mit 2 Mol. W., F. 75°. — Bei der Dest. unter vermindertem

Druck gibt das Chlorbenzylat das *Pseudobenzylanilopyrin* (VIII.); gelbliche Blättchen aus absol. A., F. 83°; Kp_{16}. 260°. — $(C_{22}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 171°. — *4-Nitrosoverb.*, $C_{22}H_{23}N_3(NO)$. Hellgrüne Nadeln, F. 70°. — $C_{20}H_{20}ON_4 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln, F. 134°. — Bei der Dest. des Jodmethylats des Iminopyrins unter vermindertem Druck wird das *Pseudoiminopyrin* (IX.) als farbloses Öl erhalten. — Es gibt in essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ die *4-Nitrosoverbindung*, $C_{11}H_{12}N_2 \cdot NO$; grüne Krystalle aus Ä., F. 139°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4482 bis 4488. 23/11. [26/12.] 1907. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

IX.



Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Spartein. Anwendung der Hofmannschen Reaktion beim Spartein, Methylhemisparteïlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 261; C. **1905**. II. 772.) Die Zers. der quaternären Ammoniumhydrate erfolgte hier im Vakuum bei Temperaturen unterhalb 100°. Das rohe *Methylspartein* ($[\alpha]_D$ = —25° 2′ in alkoh. Lsg.) wird bei der Einw. von CH_3J nur zu 66% methyliert. Die wss. Lsg. des von der nicht methylierten Fraktion befreiten Jodmethylats lieferte alsdann ein rohes *Dimethylspartein* vom $[\alpha]_D$ = +0° 61′, welches bei der Behandlung mit überschüssigem Jodmethyl das *Dijodmethylat*, $C_{15}H_{24}(CH_3)_2N_2(CH_3J)_2 \cdot H_2O$, lieferte. Dieses durch Krystallisation gereinigte Dijodmethylat ging bei der Einw. von 2 Mol. feuchtem Ag_2O in das *Tetramethylsparteiniumdihydrat*, $C_{15}H_{24}(CH_3)_2N_2(CH_3OH)_2$, über, welches seinerseits bei der Zers. das *Methylhemisparteïlen*, $C_{16}H_{26}N$, Fl., Kp_{16}. 160—161°, $[\alpha]_D$ = +156° 5′ (in alkoh. Lsg.), lieferte. Dieses Methylhemisparteïlen ist am N methyliert und besitzt vier Doppelbindungen; Mol.-Refr. = 76,12, ber. 76,11. — Das *Hemisparteïlen* (l. c.) enthält wahrscheinlich eine mehr oder weniger große Menge von Methylhemisparteïlen.



Es folgt hieraus, daß bei der HOFMANNschen Rk. der Abbau des Sparteins ein viel weitgehender ist, als anzunehmen war; er betrifft 5 Piperidinkerne anstatt 3. Von den 6 Piperidinkernen des Sparteins (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 328; C. **1905**. I. 772) enthält das Methylhemisparteïlen (s. nebenst.) nur noch einen. Ein Dijodmethylat bildet sich im Laufe der HOFMANNschen Rk. nur im Dimethylsparteinstadium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 815—17. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Einwirkung von Harnstoff, Thioharnstoff, Urethan und einigen Amiden auf das Xanthydrol.* Die OH-Gruppe des Xanthydrols verbindet sich leicht mit einem H-Atom einer gewissen Anzahl von primären Amiden unter Austritt von 1, bezw. 2 Mol. W. u. B. von Monoxanthylmonoamiden, bezw. Dixanthyldiamiden. Diese Körper spalten sich leicht unter dem Einfluß von Halogenwasserstoffsäuren in das entsprechende Amid u. Xanthylsalz. — *Dixanthylharnstoff*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot NH(CH<[C_6H_4]_2>O)$, schwach rosa gefärbte Nadeln, schm. unter Zers. zwischen 250 u. 258°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, beständig gegen sd. wss. Alkalilaugen, unl. in sd. W., wl. in sd. A. — *Dixanthylthioharnstoff*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CS \cdot NH(CH<[C_6H_4]_2>O)$, Nadeln aus sd. Eg., schm. im Capillarröhrchen unter Zers. unterhalb oder oberhalb 200°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Xanthylphenylthioharnstoff*, $(O<[C_6H_4]_2>O) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, färben sich oberhalb 170° grün, um bei höherer, von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängiger Temperatur zu einer blauen, rasch in Braun übergehenden Fl. zu schm. — *Xanthylurethan*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$, Nadeln, F. im Capillarrohr 168—169°. —

Xanthylacetamid, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot CH_3$, weiße Nadeln, F. auf dem Hg-Bad bei 245° unter Sublimation, im Capillarrohr 238—244°. — *Xanthylpropionamid*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. im Capillarrohr 211—214°. — *Xanthylbutyramid*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. im Capillarrohr 186—187°. — *Xanthylisovaleramid*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, weiße Nadeln, F. im Capillarrohr 182—184°. — *Xanthylphenylacetamid*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Nadeln, F. im Capillarrohr 196—197°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 813—15. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Andrew Hunter, *Über die Verbindungen der Protamine mit anderen Eiweißkörpern.* Nach der Beobachtung von KOSSEL (Dtsch. med. Wochenschr. **1894**) vereinigen sich gewisse Protamine in schwach alkal. Lsg. mit anderen Eiweißkörpern unter B. eines Nd. — Vf. konnte im weiteren Verfolg dieser Tatsache bei folgenden Eiweißsubstanzen in schwach ammoniakal. Lsg. eine Fällung mit Clupein erzielen: kryst. Eieralbumin, Casein, Hemielastin, Leim, Edestin, Heteroalbumose, Protalbumose, hingegen keine Fällung mit Elastinpepton, Deuteroalbumose, Histopepton. Ferner trat Niederschlagbildung bei Alkalialbuminat und bei Histonsulfat in Ggw. von wenig Natron, bezw. Natriumcarbonat auf. Einige untersuchte Polypeptide gaben keine Rk. mit Protamin. — Die entstandenen Verbb. zeigen je nach der Natur des mit Clupein verbundenen Eiweißstoffes verschiedene Eigenschaften. Besonders weicht das Leimprotamin in seinen Löslichkeitsverhältnissen von den übrigen Prodd. ab. Auch die Mengenverhältnisse, in welchen sich die beiden Komponenten verbinden, sind durchaus verschieden. Für die Feststellung dieser Größe wurde die Tatsache benutzt, daß Protamine in schwach alkal. Lsg. durch pikrinsaures Natrium quantitativ gefällt werden, während die Albumosen unter den gewählten Bedingungen in Lsg. bleiben, ferner, daß die Verb. „Protamin-Eiweiß" durch Pepsinverdauung in ihre Komponenten gespalten wird. Die Ergebnisse gibt folgende Tabelle wieder:

Mit Clupein verbundener Eiweißkörper	Auf 100 Tle. N der Protamin-Eiweißverb. sind im Protamin enthalten	Gewichtsmengen der Eiweißkörper, die mit 1 Gewichtsteil Clupein in Verbindung getreten sind
Alkalialbuminat	34,36	—
Ovalbumin	29,31	4,1
Leim	22,79	4,8
Hemielastin	22,71	5,2
Casein	39,17	2,5
Edestin	13,95	8,5

(Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 526—38. 22/11. [27/10.] 1907. Heidelberg. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

Bengt Lidforss, *Die wintergrüne Flora.* Aus der umfangreichen, vorwiegend botanischen Arbeit seien folgende Ergebnisse hervorgehoben. Chlorophyllhaltige Zellen sind im Winter stärkefrei, dabei aber meist reich an reduzierenden Zuckerarten. Aus dieser, an großem Versuchsmaterial vom Vf. bestätigten Tatsache wird die biologische Bedeutung der winterlichen Zuckeranhäufung in der Eigenschaft der Zuckerlsgg., der Pflanze einen Kälteschutz zu besorgen, erkannt. Die Ursache dieses Schutzes besteht nach des Vf. Verss. mit Eiweiß- u. Zuckerlsgg. darin, daß

der Zucker das Plasma gegen Erfrieren schützt, indem er die sonst beim Gefrieren eintretende Denaturierung der im Plasma enthaltenen Eiweißkörper verhindert. (Sep. v. Vf. 1—76. [30/4.] 13/11. 1907. Lund. Univ.) LÖB.

K. Bing u. P. Alexander, *Über Murac.* Unter diesem Namen wird neuerdings ein Naturprod. in den Handel gebracht, das angeblich von einer Sapotacee stammt und in seinen Eigenschaften zwischen Kautschuk, Guttapercha und Balata stehen soll. Eine von den Vff. untersuchte Probe enthielt: W. (einschließlich Spuren aromatischer Stoffe) 12,3%, Mineralstoffe 4,3%, organische Verunreinigungen 5,5%, Harz 37,8% (verseifbare Anteile 6,0%, unverseifbare Anteile 31,8%), guttaartige Substanz 40,1% (α-Murac 23,1%, β- + γ-Murac 17,0%). (Gummi-Ztg. Dresden 21. 1259—60.) ALEXANDER.

Marin Molliard, *Einfluß der Konzentration von Zuckerlösungen auf die Entwicklung der Stacheln bei Ulex europaeus (Heideginster).* Bei höheren Zuckerkonzentrationen wird die Entw. der Pflanze in Ggw. der nötigen Mineralsalze aufgehalten; übersteigt die Konzentration die des Samens an Glucose nicht, so nimmt die Entw. ihren Fortgang. Die Zuckerlsg. wirkt ähnlich, wie Dürre oder starkes Licht, die eine zu hohe Konzentration in den Zellen schaffen, hemmend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 880—81. [18/11.* 1907.].) LÖB.

G. Olivi, *Untersuchungen über das Hypothermolysin.* Die Kälte (von +1° bis +2°) verändert die roten Blutkörperchen u. namentlich deren Rezeptoren wesentlich, so daß dieselben nicht mehr imstande sind, n. Hämolysin zu binden, vielmehr fähig werden, die B. eines entsprechenden, für die erkälteten Blutkörperchen spezifischen Antikörpers (Hypothermolysin) hervorzurufen. Diese Veränderung ist jedoch, wenigstens bei der vom Vf. gewählten Versuchsanordnung, nicht total, da eine Anzahl Rezeptoren unverändert bleiben (Bindung und B. des n. Hämolysins); sie ist auch nicht dauerhaft, da die Blutkörperchen sich erholen können, sobald sie unter günstige Bedingungen gebracht werden. — Vf. erläutert schließlich den Zusammenhang dieser Tatsachen mit gewissen pathologischen Zuständen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 484—94. 22/11. [12/10.] 1907. Sienna. Lab. f. allgem. Pathol. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Krimberg, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. IX. Mitteilung. Zur Frage über die Konstitution des Carnitins.* Wird freies Carnitin der Einw. von sd, konz. HJ ausgesetzt, so entsteht ein mit dem *γ-Trimethylbutyrobetain* identisches Reaktionsprod. Etwa 6,1 g (aus 26,7 g Carnitinquecksilberchlorid, $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$) freies Carnitin wurden mit 4 g rotem Phosphor und 72 g ca. 50%ig. HJ gemischt und bei 130° 6 Stdn. lang gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch konnte das *Chloroaurat des γ-Trimethylbutyrobetains*, $C_7H_{16}NO_2Cl_4Au$, isoliert werden; aus der h., wss. Lsg. gelbe, kurze, in Drusen gruppierte Nädelchen, ohne Krystallwasser, F. 201 bis 203° (bei weiterem Erhitzen Zers. unter Gasentw.). Auf Grund der bereits früher vom Vf. angeführten Formel für das *Carnitin* (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **50**. 361; C. **1907**. I. 648) ist das Carnitin ein γ-Trimethyloxybutyrobetain, und dementsprechend erfolgt dessen Reduktion mit HJ unter B. des γ-Trimethylbutyrobetains. Die sehr geringe Drehung der Substanz ($[\alpha]_D$ = —1,13°), die vielleicht auf Beimengung von noch unverändertem Carnosin zurückzuführen ist, spricht dafür, daß das erhaltene Reduktionsprod. des Carnitins optisch inaktiv ist, was mit der Tatsache, daß das γ-Trimethylbutyrobetain kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, übereinstimmt. — Das *Chloroplatinat* des Reduktionsprod., $C_{14}H_{32}N_2O_4Cl_6Pt$, zers. sich bei 212—213°; aus verd. A. kleine Drusen orangeroter Täfelchen.

— Um das reduzierte Carnitin mit dem γ-Trimethylbutyrobetain vergleichen zu können, wurde letzteres nach dem Verf. von GRIESS-WILLSTÄTTER dargestellt. Das *Chloroaurat* des synthetischen γ-Trimethylbutyrobetains, $C_7H_{16}NO_2Cl_4Au$, enthält kein Krystallwasser, schm. bei 182—184° zu einer roten Fl. unter Gasentw. Das *Chloroplatinat* des synthetischen γ-Trimethylbutyrobetains, $C_{14}H_{32}N_2O_4Cl_6Pt$ (orangerote Krystalle), schm. bei 221—223° unter Zers. — Die Identität des reduzierten Carnitins mit dem γ-Trimethylbutyrobetain wurde auf Grund der vergleichenden krystallographischen Unters. der Gold- und Platinsalze beider Körper festgestellt (Einzelheiten siehe im Original), woraus weiter der Schluß gezogen werden muß, daß das Carnitin ein γ-Trimethyloxybutyrobetain darstellt; die Lage der HO-Gruppe muß noch genau festgestellt werden. — Eingangs weist Vf. darauf hin, daß die bei der Spaltung des Carnitins isolierte *Crotonsäure*, resp. ihr Isomeres (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 89; C. **1906**. II. 1444) kein primäres Spaltungsprod. der Base sein kann, da man dabei zuerst die B. einer Dioxybuttersäure erwarten muß. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 514—25. 22/11. [22/10.] 1907. Moskau. Med.-chem. Lab. der Univ.) RONA.

W. Koch, *Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Nervensystems.* Die verschiedenen Schwefelverbb. des Nervensystems verteilen sich nach ihren Löslichkeitsverhältnissen auf vier Gruppen. 1. Lipoid-S. L. in A. und Ä., oder beiden, unl. in 0,5%ig., mit Chlf. gesättigter HCl. 2. Neutralschwefelgruppe. Durch 95%ig. A. aus den feuchten Geweben zu entfernen. L. in 0,5%ig., mit Chlf. gesättigter HCl. 3. Anorganische Sulfate. Durch 5—6malige, jedesmal 24 Stunden andauernde Extraktion mit k. W. aus dem in sd. A. und Ä. unl. Teil der Gewebe zu erhalten. 4. Proteinschwefel. Durch andauernde Behandlung mit h. A. und Ä. und 6malige Extraktion mit k. W. gereinigt. Über die Einzelheiten der Unters. cf. Original. — Die chemische Analyse eines normalen Gehirnes deutet darauf hin, daß in der grünen Substanz Nucleoprotein, Globulin u. Neutralschwefel vorherrschen, während in der weißen Substanz bei weitem der größte Anteil auf Neurokeratin u. Lipoidschwefel zu beziehen ist. Das in der grauen Substanz vorhandene Neurokeratin u. der Lipoidschwefel stehen ungefähr in demselben relativen Verhältnis zueinander, wie im corpus callosum, und es scheint daher die Annahme berechtigt, daß es sich bei beiden um charakteristische Bestandteile der markhaltigen Fasern handelt. Unters. der Gehirne von mehreren Individuen mit Dementia praecox weist darauf hin, daß es sich hier um eine gestörte Oxydation handelt, u. zwar auf Kosten des intermediär gebildeten Neutralschwefels. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 496—507. 22/11. [19/10.] 1907. Chicago. Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

H. Steudel, *Über die Guanylsäure aus der Pankreasdrüse.* Die Unters. des Vfs. zeigt, daß aus dem Pankreasnucleoproteid von HAMMARSTEN nach der Vorschrift von BANG (Ztschr. f. physiol. Ch. **26**. 133; **31**. 411; C. **98**. II. 1210; **1901**. I. 748) eine Guanylsäure gewonnen werden kann, die in ihrer Zus. im wesentlichen den Angaben BANGs entspricht. So enthält sie vor allem nur Guanin an N-haltigen Spaltungsprodd., ferner ein Kohlehydrat, das keine Lävulinsäure, wohl aber Furfurol liefert; dagegen ist das Glycerin kein Spaltungsprod. der Guanylsäure. Außerdem läßt sich nach dem Verf. von NEUMANN noch eine echte Nucleinsäure im Pankreas nachweisen, die auch Adenin in ihrem Molekül enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 539—44. 22/11. [28,10] 1907. Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

Amedeo Herlitzka, *Untersuchungen über Katalasen. Über den Antagonismus zwischen Katalase und Peroxydase.* Nachprüfung der Arbeit von EWALD, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **116**. 334; C. **1907**. I. 649, die mit früheren Unterss. des Vfs. im Widerspruch steht. Die Arbeitsmethode von EWALD ist unsicher; der Vf. erhält

nach derselben Methode kaum reproduzierbare Zahlen. Eine Wrkg. der Katalase auf die Dissoziation des *Oxyhämoglobins* ist jedenfalls nicht bewiesen. — Um die Wrkg. von Katalase und Peroxydase aufeinander zu studieren, wird die Oxydation des *Guajakharzes* durch Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von Hämoglobin mit und ohne Katalase untersucht. Doch sind die Verss. schwer quantitativ durchzuführen. Es ergibt sich für die verd. Lsgg. von Katalase eine deutliche Hemmung der Oxydation. In kons. Lsgg. treten durch die starke Sauerstoffentw. Störungen auf. Der Vf. schließt, daß zwischen der Katalase und dem Hämoglobin oder allgemein den Peroxydasen in bezug auf die Oxydation des Guajakharzes mittels Peroxyden, also in bezug auf die B. von aktivem Sauerstoff ein Antagonismus besteht. Die Katalase übt gegenüber der Peroxydase eine schützende Wrkg. aus, indem es im Organismus die Peroxyde zerstört und unschädlich macht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 473—79. 6/10. 1907. Turin. Physiol. Inst.) W. A. ROTH-Greifsw.

J. de Rey-Pailhade, *Über das Philothion.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 165; C. **1907**. I. 1439.) Das Eiweiß der Eier einer erst kurze Zeit legenden Ente entwickelt in Ggw. von S bei 40—45° nur wenig H_2S, ebenso das durch Erhitzen der mit W. verd., schwach angesäuerten Eiweißlsg. gewonnene Koagulum. Die Enteneier können also nicht wie die Hühnereier als natürliche Quelle des Philothions dienen. — Bekanntlich enthält das Muskelgewebe gleichzeitig Oxydasen und Philothion, die sich in KJ-Lsg. lösen. Behandelt man 200 g zerhacktes Muskelfleisch einer frisch geschlachteten Truthenne, welches durch Waschen mit W. vom Blut befreit ist, einen Tag lang mit einer Lsg. von 20 g KJ und 15 g NaF in 1000 ccm W., so erhält man eine dickliche, philothionhaltige Fl. Wird diese Fl. 5 Stdn. an der Luft auf 40—45° erhitzt, so verliert sie ihren Philothionwasserstoff. Diese Erscheinung kann auf zweierlei Weise erklärt werden. 1. Der Philothionwasserstoff ist durch eine Oxydase oxydiert worden. 2. Der Philothionwasserstoff hat auf eine leicht hydrierbare Substanz eingewirkt. Die außerordentlich leichte Oxydierbarkeit der tierischen Gewebe läßt die erstere Hypothese als die wahrscheinliche erscheinen.

Aus diesen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse. Das in W. l. *Albumin* des Kreislaufes enthält kein Philothion, während das l. Muskelalbumin philothionhaltig ist; die lebende Zelle besitzt also die Eigenschaft, den Albuminoidkern zu hydrieren (B. von Philothion), während andererseits die Bestandteile des Muskelgewebes, indem sie aufeinander reagieren, das Philothion umgekehrt in den Zustand des einfachen Albumins zurückverwandeln. Der Albuminoidkern erleidet also abwechselnd eine Hydrierung u. eine Dehydrierung. Das Philothion spielt demnach unter noch näher festzustellenden Bedingungen die Rolle einer Hydrogenase. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1051—53. 20/10.—5/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

S. P. L. Sörensen, *Fermentstudien.* Die bisher zur Best. der Spaltung von Eiweißstoffen, der *Proteolyse*, gebräuchlichen Methoden, welche auf der Koagulierbarkeit, der Fällung mit gewissen Reagenzien etc. beruhen, gestatten keine wirklich quantitative Verfolgung des Vorganges. Da nun die bei der Proteolyse sich vollziehenden chemischen Prozesse wesentlich hydrolytischer Art sind und durch Auflösung von Peptidbindungen unter B. von Carboxyl- und Aminogruppen gekennzeichnet sind, so begründet der Vf. seine neue Methode, die *Formoltitrierung*, darauf, die Menge der während oder nach der Spaltung vorhandenen Carboxylgruppen zu messen. Es gelingt dies nach Zusatz von Formaldehyd, welcher mit den Aminogruppen Methylenverbb. liefert (SCHIFF, LIEBIGS Ann. **325**. 348; C. **1903**. I. 735), durch einfache acidimetrische Titration. Nur bei Einhaltung bestimmter Bedingungen werden verläßliche Resultate erhalten: 20 ccm der Aminosäurelsg. werden vermischt

mit 10 ccm Formolmischung (50 ccm 30—40%ig. Formol + 1 ccm 0,5%ig. *Phenolphthaleinlsg.* in 50%ig. A. mit $^1/_5$-n. Barytlauge bis zur schwachen Rotfärbung versetzt) und überschüssige $^1/_5$-n. Barytlauge zugefügt, um anwesende Carbonate und Phosphate völlig zu fällen. Dann wird mit $^1/_5$-n. HCl zur schwachen Rosafärbung zurücktitriert und schließlich Barytlauge zugegeben, bis die Fl. stark rot gefärbt erscheint; der Farbenton wird mit einer Kontrollsg. verglichen. Häufig ist die Verwendung von *Thymolphthalein* als Indicator vorzuziehen; es muß dann den Lsgg. ziemlich viel A. zugesetzt werden, um den Indicator gel. zu halten; es wird bis zur stark blauen Färbung titriert. Der Umschlag ist ziemlich scharf. Der Einfluß der Flüssigkeitsmenge auf das Resultat ist nicht groß, aber deutlich erkennbar; es empfiehlt sich daher, das Volumen der Kontrollsg. und der zu untersuchenden Lsg. von etwa gleicher Größe zu halten.

Carbonat- und phosphatfreie Lsgg. lassen sich ebensogut durch NaOH, wie durch $Ba(OH)_2$ titrieren; bei Ggw. von *Phenylalanin* ist NaOH sogar vorzuziehen. Die Methylenverb. dieser Substanz bildet nämlich ein wl. Ba-Salz, welches sowohl Phenol-, als Thymolphthalein mit niederreißt und die Titrierung erschwert. Auch die Formolverbb. der genuinen Proteinstoffe und ihrer ersten Spaltungsprodd. bilden manchmal wl. Ba-Salze. Beim *Prolin* ist der Alkaliverbrauch bei der Phenolphthaleintitrierung nur 80%, bei der Thymolphthaleintitrierung 92% des berechneten, umgekehrt beim *Tyrosin* 109, bezw. 137,5% (Einfluß des Phenolhydroxyls), während bei zahlreichen anderen Aminosäuren 98—100% gefunden werden. Bei Ggw. größerer Mengen von Prolin oder Tyrosin ist also die Methode unbrauchbar. *Guanidinsalze* und *Harnstoff* verhalten sich auch nach Formolzusatz wie vollkommen neutrale Stoffe, ebenso das *Arginin* u. ähnliche. — Sind die natürlichen Proteinlsgg. gefärbt, so empfiehlt es sich, auch der Kontrollsg. durch Zusatz geeigneter Farbstoffe, wie Tropäolin oder Bismarckbraun, einen ähnlichen Farbenton zu verleihen.

Als Beispiele der Anwendbarkeit der Methode werden angeführt: *Glycylglycin* läßt sich nach Formolzusatz scharf als einbasische S. titrieren, *Glycinanhydrid* verhält sich als neutraler Stoff. — Der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Anteil der durch eine zweimonatliche Trypsin- und Erepsinspaltung von Ochsenpankreas dargestellten Verdauungsprodd. wurde mit verd. H_2SO_4 völlig hydrolysiert. Die Formoltitration vor und nach der Hydrolyse ergab, daß noch 20% des N der ursprünglichen Lsg. peptidartig gebunden waren. — Ein Vergleich der durch Formoltitrierung erhaltenen Resultate mit den nach der Gerbsäuremethode gefundenen bei enzymatischen Proteinstoffspaltungen ergibt folgendes: Bei der Pepsinverdauung werden offenbar nur verhältnismäßig wenige Peptidbindungen gel., das Proteinmolekül aber in Bruchstücke geteilt, unter welchen viele durch Gerbsäure nicht gefällt werden. Das Verhältnis zwischen der Menge N, die bei der Pepsinverdauung in einer bestimmten Zeit der Gerbsäurefällung entzogen wird, zu der durch die Formoltitrierung gegebenen Stickstoffmenge ist daher immer weit größer als 1. Bei der Trypsin- und namentlich Erepsinverdauung werden viel mehr Peptidbindungen aufgespalten. Das erwähnte Verhältnis ist zwar in den ersten Stadien der Verdauung auch größer als 1, kann aber späterhin auch kleiner als 1 werden. — *Harnsäure* läßt sich nach Zusatz von Formol mit NaOH scharf als einbasische S. titrieren. (C. r. des travaux du Laboratoire de Carlsberg **7**. 1—57. Juni 1907. Sep. v. Vf.; Biochem. Ztschr. **7**. 45—101. Okt. 1907. Kopenhagen. Carlsberg-Lab.)

Meisenheimer.

E. S. London und **W. W. Polowzowa**, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 16. Mitteilung. *Weitere Verdauungs- und Resorptionsversuche.* Bei den Verss. über die Eiweißresorption, die an einem Zweifistelhunde — der Darmabschnitt zwischen beiden Fisteln betrug ca. 120 cm — ausgeführt wurden, kamen Vff. zu folgenden Ergebnissen. 1. Im Jejunum wurden die geprüften Fll.

(Prodd. der Fleischverdauung) bei mäßiger Durchleitungsgeschwindigkeit in der Proportion von ca. 50% resorbiert. 2. Von den N-haltigen Abbauprodd. des N gelangen 40—60% zur Resorption. 3. Die Konzentration der Eiweißabbauprodd. bei der Resorption (auf N berechnet) betrug im Mittel 0,39%. 4. Durch ausschließliche Magenverdauung, d. h. ohne jede Mitwirkung des Trypsins, werden die Eiweißstoffe in einen durch den Darm gut resorbierbaren Zustand übergeführt. 5. Das Glykokoll wird in gleichem Maße wie die höheren Prodd. der Eiweißspaltung resorbiert. 6. Der Zusatz von duodenalen Verdauungssäften zu den Prodd. der Magenverdauung scheint deren Resorptionsgrad nicht zu steigern. 7. Bei Eiweißnahrung werden auf dem Wege bis zum Coecum die N-Substanzen unvollkommen resorbiert, indem noch ca. 60% davon im Jejunum zur Resorption gelangen können. 8. Von den duodenalen Verdauungssäften werden im Jejunum ca. 30% resorbiert. 9. Die Zeitintervalle zwischen Einspritzung und Anfang der Ausscheidung von 40 bis 50 ccm Versuchslsg. betrugen 2—7 Min. (Schnelligkeit der Darmperistaltik). 10. Die Zeitintervalle zwischen Einspritzung und Ende der Ausscheidung von je 40—50 ccm Verdauungslsg. (Zeit des Verweilens derselben im Darm) betrug 10 bis 20 Min. — Was die Fettresorption betrifft, so konnte konstatiert werden, daß wss. Lagg. von Monobutyrin und oleinsaurem Natrium den Darm langsamer passieren als die eiweißspaltproduktehaltigen Fll. — Oleinsaures Natrium wird in viel geringeren Proportionen im Darm resorbiert, als es bei Monobutyrin und auch bei N-haltigen Fll. der Fall ist. Vom Jejunum aus bewirkt oleinsaures Natrium reichliche Absonderung der transpylorischen Säfte (besonders Darmsaft). — Bei Verfolgung der Kohlehydratresorption konnte vorläufig gefunden werden, daß die Zucker-, resp. Dextrinlsgg. im Jejunum sehr rasch zur Resorption kommen, indem einzelne Portionen derselben sogar in toto resorbiert werden können. Dextrinlsgg. bewirken vom Jejunum aus fast gar keine Gallenabsonderung, dagegen aber sehr reichliche Sekretion des pankreatischen Saftes. — Aus all diesen Verss. ergibt es sich, daß das Jejunum sich gegenüber verschiedenartigen Versuchslsgg. ungleich verhält. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 429—52. 22/11. [22/9.] 1907.) RONA.

Giovanni Burgassi, *Die Veränderung im Stoffwechsel durch die Wirkung des Strontiums.* Vf. stellt durch Verss. an Kaninchen fest, daß $SrCl_2$ eine schwache toxische Wirkung hat, es beschleunigt sichtlich die Funktionen des Stoffwechsels, was aus dem vergrößerten N-, S- u. P-Gehalt des Harnes hervorgeht, schwächt aber nicht die intraorganischen Oxydationsprozesse, welche im Gegenteil aktiver und energischer werden. Im Vergleich zum $BaCl_2$ besitzt es eine bedeutend geringere toxische Wrkg. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 551—68. Okt. 569—86. Nov. 1907. Florenz. Lab. d. Mater. Med. d. R. Ist. d. Studi Super.) HEIDUSCHKA.

Emil Abderhalden u. **Bruno Bloch**, *Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel, ausgeführt an einem Alkaptonuriker.* Vff. suchten durch Stoffwechselunterss. an einem Alkaptonuriker zunächst die Frage zu lösen, ob der durch *vermehrte Flüssigkeitszufuhr* ausschwemmbare Stickstoff einem vermehrten Eiweißzerfall entspricht, oder ob es sich um in anderer Form deponierten Stickstoff handelt. Der Vers. zeigte, daß Einfuhr von großen Mengen (5 l) W. ein starkes Ansteigen der N-Ausscheidung im Urin zur Folge hatte, während zu gleicher Zeit die Homogentisinsäuremenge ganz gleich blieb; gleichzeitig stieg die NH_3-Ausscheidung bedeutend an. Dies spricht dafür, daß durch die Wasserzufuhr der Eiweißstoffwechsel als solcher nicht beeinflußt worden ist, sondern daß die vermehrte N-Ausscheidung auf die Ausschwemmung von Prodd. zurückzuführen ist, die in keinen direkten Beziehungen zum Eiweiß mehr stehen. — Eine weitere Frage, die Vff. an dem Fall prüften, war, in welchem Umfange *Gelatine* beim Menschen an u. für sich u. nach

Zusatz fehlender, resp. in zu geringer Menge vorhandener Aminosäuren Eiweiß zu ersetzen vermag. Wurde zunächst die Hälfte des Nahrungs-N durch Gelatine-N ersetzt, so zeigt der Vers., daß die Gelatine unter den erwähnten Versuchsbedingungen nicht das ganze durch sie ersetzte Eiweiß zu vertreten vermochte. Bei Aminosäurezusatz (Einzelheiten cf. Original) wurde die N-Bilanz wieder positiv. Eindeutig beweist dies jedoch nicht, daß die angewandte Gelatinemenge plus Aminosäuregemisch hinreicht, um ca. die Hälfte des Nahrungs-N zu ersetzen, da bei der Nachperiode mit Gelatine allein die N-Bilanz auch positiv war; sie fiel allerdings in dieser Periode bei gleichzeitigem Ansteigen der Homogentisinsäureausscheidung fortwährend ab. Offenbar standen die ersten Tage der Gelatineperiode allein noch unter dem Einfluß der verfütterten Aminosäuren, die noch im Körper deponiert waren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 464—83. 22/11. [10/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. Basel. Med. Klinik.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Vlad. Stanék und **Old. Miškovský**, *Kann Betain als Stickstoffnährsubstanz der Hefe betrachtet werden?* Brauerei- und Brennereieinhefen vermögen in mit Glucose versetzten anorganischen Nährlsgg. *Betain* nicht als Stickstoffnährsubstanz auszunützen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 566—68. 16/11. 1907. Prag. Mykol. Lab. u. Versuchsstation f. Zuckerind. an der böhm. Techn. Hochsch.) MEISENH.

J. Nikitinsky, *Die anaerobe Bindung des Wasserstoffs durch Mikroorganismen.* Vorläufige Mitlg. Mit Kanalflüssigkeit und Abwasserschlamm ausgeführte Verss. ließen erkennen, daß der Prozeß der anaeroben Bindung des H durch Mikroorganismen tatsächlich existiert, und daß seine Geschwindigkeit genügend groß ist, damit dieser Prozeß in der Natur eine nicht unbedeutende Rolle spielen könnte. Es wird dadurch möglich, daß der unter anaeroben Bedingungen (z. B. bei Cellulosegärung) sich entwickelnde H sofort an Ort und Stelle wieder verbraucht wird. Die Unterss. von KASERER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 681; C. **1906**. II. 1211) lassen den Prozeß als eine anaerobe Oxydation von H erscheinen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 495—99. 28/10. 1907. Moskau. Mikrobiolog. Lab. d. Rieselfelder d. Stadt.) PROSKAUER.

R. Stigell, *Über die Einwirkung der Bakterien auf das Wärmeleitungsvermögen des Bodens.* Mit verschiedenen Bakterienarten ausgeführte Verss. veranlassen Vf. zu dem Schluß, daß die Bakterien, wenigstens dann, wenn ihre Entw. am besten ist, die Wärmeleitung im Boden verzögern, und dadurch, — wenn auch nur in minimalem Maße, — darin den Temperaturwechsel, der durch äußere Temperaturschwankung bedingt ist, vermindern. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 499—502. 18/10. 1907. Helsingfors. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

K. Okazaki, *Eine neue Aspergillusart und ihre praktische Anwendung.* Auf verfaultem Reiskoji wurde eine weiße Aspergillusart beobachtet, die in Strichkultur die Gelatine stets verflüssigte. Das von diesem *Aspergillus Okazakii* n. sp. entwickelte Enzym läßt sich aus dessen genügend reifen Konidien bereiten. Man stellt Koji aus Reiskleie mittels des Aspergillus her. Das Koji wird, sobald reichliches Wachstum eingetreten ist, mit W. angerührt und nach 24 Stdn. filtriert; in der Lsg. erzeugt A. einen Nd., der, im Vakuum getrocknet u. dann gepulvert, das Enzym, *Digestin*, enthält.

Außer den morphologischen Eigenschaften gibt Vf. auch noch das physiologische Verhalten des Pilzes an. — Das Digestin erzeugt in Stärkekleister reduzierenden

Zucker, invertiert die Saccharose, l. die Mannase, entfaltet aber keine Wrkg. auf Inulin und Lactose. Der Aspergillus scheidet also Amylase, Invertase u. Seminase aus. Alkoh. Guajakharzlsg. wird durch das Digestin bei Ggw. von H_2O_2 blau, u. letsteres allein vom Enzym unter O-Entw. zers. Dadurch ist die Ggw. von Katalase und Peroxydase festgestellt. Tyrosinase wird nicht gebildet. A. erzeugt der Pilz in Bierwürze nicht; auf Reiskleie oder Bohnen entwickelt der Pilz ein besonderes Aroma. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 481—84. 18/10. [Mai] 1907. Tokio.) PROSKAUER.

Guido Koestler, *Der Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Gärtätigkeit typischer Milchsäurebakterien* (vergl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 40; C. **1907**. II. 933). Der Einfluß des O auf die Milchsäuregärung äußert sich je nach der beteiligten Bakterienart verschieden. Die kurzstäbchenförmigen Milchsäurebakterien (z. B. Bacterium Güntheri Lehm. und Neum.) sind nur wenig gegen O empfindlich, daher steht der in flacher Kulturschicht erreichte Säuregrad demjenigen in hoher Schicht nur wenig nach. Dagegen sind die langstäbchenförmigen Milchsäurebazillen, z. B. Bac. casei ε von FREUDENREICH sehr empfindlich gegen freien O. Die Wrkg. des O auf den letstgenannten Bacillus in einer für Milchsäuregärung geeigneten Nährlsg. macht sich, je nach der Menge des in die Kultur eindringenden Gases, in verschiedener Weise geltend. Reichlicher O-Zutritt läßt überhaupt keine nennenswerte Gärung aufkommen, obwohl dabei eine beträchtliche, anscheinend krankhafte vegetative Entw. des Spaltpilzes vor sich geht. Spärlicher O-Zutritt, wie er z. B. in 10 cm hoher Flüssigkeitsschicht sich geltend machen kann, ist fast einflußlos, indem der hierbei erreichte Säuregrad mit jenem identisch ist, der sich unter übrigens gleichen Verhältnissen bei künstlich geschaffener Anaerobiose ergibt. Bei einer Schichthöhe der Kulturflüssigkeit (1% Peptonschotte) von ca. 40 mm trat das Maximum der Säurebildung und des Wachstums der Bazillen ein. Der Einfluß reichlicher O-Mengen ist als Giftwirkung aufzufassen, die erhöhte Tätigkeit der Kultur unter dem Einflusse eines in bestimmtem Maße beschränkten O-Zutritts als Reizwrkg. durch kleine und gerade wegen ihrer Kleinheit unschädliche Giftmengen. Gegen die Deutung der letstgenannten Erscheinung als Mikroaerophylie im Sinne BEIJERINCKs spricht der Umstand, daß Bacillus casei ε bei strengster Anaerobiose denselben Säuregrad erreicht, wie in hoher Schicht unter Luftzutritt, und daß er sogar bei sukzessiver Weiterimpfung unter dauernd anaeroben Verhältnissen in der sechsten Generation keine Abschwächung erkennen läßt. Das gleiche Verhalten zeigt Bact. Güntheri.

Der in einer Kultur des Bac. casei ε unter ganz bestimmten Verhältnissen in betreff des O-Zutritts erreichbare Säuregrad ist im übrigen abhängig von der Temperatur und vom Gehalt des Nährbodens an assimilierbaren N-Verbb. Je höher der Gehalt an letsteren, und je günstiger die Züchtungstemperatur, um so besser wird der genannte Organismus dem schädigenden Einfluß des O widerstehen. — Zur Erreichung der höchsten Säuregrade in den Kulturen von Bac. casei ε ist die dauernde Einw. in bestimmter Weise beschränkten O-Zutritts nicht nötig. Eine Gärungsförderung läßt sich auch durch zeitweises Lüften der Kultur mittels Schüttelns oder durch abwechselndes Aufstellen einer u. derselben Kultur in flacher hoher Schicht erzielen. Dadurch gewinnt man Säuremengen, die denen bei dauernder Anaerobiose erhaltenen beträchtlich überlegen sind. Die Lüftung darf nicht zu lange andauern, bezw. zu kräftig wirken, weil die Kultur sich sonst von der erlittenen Schädigung auch bei nachfolgenden anaeroben Verhältnissen nicht mehr erholen kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 236—55. 28/8. 394—419. 25/9. 1907. Zürich. Landw.-bakt. Lab. des Eidgenöss. Polytechnikums.) PROSKAUER.

Franz Ballner, *Über das Verhalten von Leuchtbakterien bei der Einwirkung von Agglutinationsserum und anästhesierenden chemischen Agenzien.* Vf. brachte Aufschwemmungen von Leuchtvibrionen mit agglutinierendem Kaninchenserum zusammen. Bei zweien der verwendeten Stämme (Vibrio Rumpel) hielt sich die Leuchtkraft sowohl in den Kontrollen, als auch in den Gemischen mit Serum bis zu 12 Tagen. Die Leuchtkraft erlosch in allen Röhrchen gleichzeitig; ein Unterschied in der Leuchtfähigkeit der Kontrollen, der agglutinierten und nicht agglutinierten Proben war nicht wahrnehmbar. Das Leuchten ist nach MOLISCH wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die lebende Zelle eine Substanz, das Photogen, erzeugt, welches bei Ggw. von freiem O zu leuchten vermag. Die Lichtentw. ist demnach eine Funktion des lebenden Protoplasmas. Die Leuchtbakterien sind gegen die Einw. schädigender Agenzien sehr empfindlich. Die Agglutinationsrk. bringt demnach keine nachweisbare Schädigung der agglutinierten Bakterien hervor.

Wie bei Mimosa pudica, Berberis vulgaris u. anderen pflanzlichen Organismen ist auch bei den Leuchtbakterien eine Narkose durch Ä.- u. Chlf.-Dämpfe zu erreichen. Dabei erlischt die Leuchtkraft und kehrt wieder, wenn die Einw. dieser Dämpfe nicht zu lange dauerte, schon durch Schwenken der Kulturplatten an der Luft. Chlf. wirkt intensiver wie Ä. Bei dieser Wrkg. handelt es sich um eine Lähmung gewisser Lebensfunktionen in der Zelle. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 572—76. 18/7. 1907. Innsbruck. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSK.

Harald Huß, *Durch einen Micrococcus hervorgerufene Gelbbraunfärbung von Hartkäse.* Vf. beschreibt die morphologischen und kulturellen Eigenschaften des *Micrococcus flavus*, der mit keinem der bis jetzt beschriebenen, pigmentbildenden Mikrokokken identisch ist u. in Reinkultur auf den verschiedensten Nährböden einen lebhaft chromgelben Farbstoff erzeugt. Die Mikrokokken fanden sich in einem Hartkäse, dessen Rindenpartien stark gelbbraun gefärbt waren; 2 Proben Holzfragmente, aus demselben Käsekeller, auf deren einem der Käse gelagert hatte, enthielten denselben Mikroben. Diese verflüssigen Gelatine (B. proteolytischer Enzyme), erzeugen keinen H_2S u. kein Indol; KNO_3 wird reichlich zu Nitrit abgebaut. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 518—26. 18/10. [Juni.] 1907. Kiel. Bakter.-Lab. d. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) PROSKAUER.

Harald Huß, *Beitrag zur Kenntnis der Erdbeergeruch erzeugenden Bakterien. Pseudomonas fragaroidea nov. spec.* Vf. hat das Bakterium aus einer sog. „bakterienfreien" Butyratorbutter isoliert. Er beschreibt die morphologischen u. kulturellen Eigenschaften desselben. Mitcharakteristisch ist die auf vielen Nährböden erzeugte Fluorescenz. Im Gegensatz zu anderen Erdbeerester erzeugenden Bakterien bringt das vom Vf. isolierte Bakterium in Milch die Koagulation bei amphoterer Rk. zustande; das gefällte Casein wird später wieder aufgelöst, wobei die Rk. neutral oder ganz schwach alkal. bleibt. Das Erdbeeraroma geht allmählich in einen mehr an Ananas erinnernden Geruch über. Die Pseudomonas fragaroidea bildet weder Indol, noch Nitrit, noch H_2S. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 661—74. 14/11. [Juli.] 1907. Stockholm. Bakter. Lab. d. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen. Kiel.) PROSKAUER.

C. Rasp, *Die Einwirkung der Seifen für sich und in Verbindung mit Phenol auf die Bakterien vom chemischen Standpunkte aus betrachtet.* Die *Desinfektionswrkg.* der grünen u. weißen *Schmierseifen* schwankte in gewissen Grenzen. Weder die chemische Analyse hinsichtlich des Alkaligehaltes, noch die chemisch-physikalische Unters. (Leitfähigkeit), noch die Feststellung der Fettsäuren durch die HÜBLsche Jodzahl erklären diese Schwankungen. Mit der Temperaturerhöhung trat eine Steigerung der Desinfektionswrkg. ein, was für eine Wrkg. der Seifen infolge der

Dissociation im Sinne der Ionentheorie spricht. Der Desinfektionswert verschiedener Seifen wird nach den Verss. keineswegs allein durch das freie Alkali bedingt.

Die mit Phenolseifengemisch angestellten Verss. stimmten mit den analogen Verss. von O. HELLER (Arch. f. Hyg. **47**. 213; C. **1903**. II. 595) u. H. SCHNEIDER (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **53**. 116; C. **1906**. I. 1897) überein. Einen besonderen Unterschied hinsichtlich ihres Desinfektionseffektes zeigten die verschiedenen Phenolseifen nicht. Die schwachen Lagg. von Phenolseifen, die aus Seifen mit reichlichem Gehalt an freiem Alkali bereitet waren, standen an Desinfektionswert den Seifen, die nur gebundenes Alkali besaßen, nach, höchstwahrscheinlich infolge der B. von Phenolaten (cf. SCHNEIDER, l. c.) Es ergibt sich also folgendes: Die Desinfektionswirkung der Seifen für sich ist eine bedeutende; sie wird durch den Zusatz von Phenolen noch beträchtlich gesteigert, wenn dieses in richtigen %-Verhältnissen zugefügt wird und davon Lösungen hergestellt werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **58**. 45—62. 1/11. 1907. Bern. Inst. zur Erforsch. d. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. **König**, *Über die Bedürfnisse der deutschen Nahrungsmittelgesetzgebung.* (Vortrag auf dem XIV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie am 22.—29/9. 1907 in Berlin.) Zusammenfassende Besprechung der zur Gewährleistung einer einheitlichen und den jeweiligen Verhältnissen gerecht werdenden Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln erforderlichen Maßnahmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 621—36. 15/11. 1907. Münster i. W.) RÜHLE.

V. **Lucchini**, *Die mineralischen Tafelwässer.* Vf. wendet sich dagegen, daß als Tafelwässer vielfach Wässer mit therapeutischer Wrkg. bezeichnet werden. Tafelwässer dürfen keine oder nur Spuren von therapeutisch wirkenden Stoffen enthalten, sie sollen nur Bestandteile haben, die für den menschlichen Körper nötig oder nützlich sind. Für die Beurteilung eines Mineralwassers in bezug auf seine Zulässigkeit als Tafelwasser sind außer der chemischen Analyse auch klinische Verss. erforderlich. Als Beispiel für ein eigentliches Tafelwasser wird die Quelle von *Igea in Casino Boario* (Provinz Brescia) angeführt. In 1 l davon befinden sich:

CO_3 (im Rückstand)	SO_4 (im Rückstand)	NO_3 (im Rückstand)	Cl	SiO_2
0,1500 g	1,3983 g	Spuren	0,0082 g	0,0175 g

Na	K	Al	Fe"	Ca	Mg
0,0120 g	0,0019 g	0,0002 g	0,0004 g	0,5300 g	0,0886 g

ferner beträgt der Gesamtrückstand bei 100° 2,8690 g, die freie CO_2 0,0880 g und die organische Substanz entspricht 0,0004 g O. Es ist ein hypotonisches Wasser, D^{15}. 1,0019 und hat an der Quelle die Temperatur +14,8°. (L'Industria Chimica **7**. 309—12. 16/11. [Sept.] 1907. Mailand. Bericht vor d. 14. oberital. interprov. Kongr. in Parma.) HEIDUSCHKA.

Hermann Matthes, *Analysen einiger Nahrungs- und Genußmittel, Gebrauchsgegenstände und Medikamente der Hottentotten und Kalaharibewohner.* 1. Narakürbis. Die Samenkerne des Narakürbis, Acanthosicyos horrida Welw., Fam. Cucurbitaceae, sind ca. 1,5 cm lang, 1 cm breit u. 0,5 cm dick; 100 Samen wogen 36 g. Die von dem Kern leicht zu trennende Samenschale, 43,75% der Samen, enthielt 2,6% Fett u. 0,87% N = 5,44% Eiweiß. Die Samenkerne besitzen einen

an Nüsse u. Mandeln erinnernden Geschmack; sie enthielten 5,44% N = 29,92% Eiweiß und 52,60% fettes Öl von mildem, an Mandelöl erinnerndem Geschmack u. hellgelber Farbe; Jodzahl 105,8, VZ. 196,7, n_D^{25} = 1,4720. Der aus dem Fruchtfleisch unter Zusatz von Fett gewonnene Narakuchen besitzt einen an Lakritzen erinnernden Geschmack; er enthielt 15,30% W., 84,70% Trockensubstanz, 47,90% in W. l. Extrakt, 16,70% in Ä. l. Extrakt, bezogen auf Trockensubstanz, 19,52% Mineralstoffe (hauptsächlich Sand), 1,22% N = 7,62% Eiweiß. Das in W. l. Extrakt enthielt vor der Inversion 27,8, nach der Inversion 40,2% Zucker und 4,4% Mineralstoffe, darunter 3,12% P_2O_5. 100 g Asche erforderten 44,5 ccm n. S. zur Neutralisation. Jodzahl des Ätherextraktes 67,9, des PAe.-Auszuges 68,63, n_D^{25} des Ätherextraktes = 1,4675; das dem Kuchen zugesetzte Fett dürfte also tierischen Ursprungs gewesen sein.

2. Feldzwiebeln (Kapholländisch = Uientje), einer Babianaart (Iridaceae) angehörend. Die haselnußgroßen, etwa 1 g schweren, von der Hülle befreiten, bei 100° getrockneten Knollen enthielten 2,764% N = 17,275% Eiweiß, 74,96% Stärke, 82,73% N-freie Extraktivstoffe, 1,62% Mineralstoffe, 0,7286% P_2O_5.

3. „Feldzwiebel", einer Oxalisart zugehörig. Die von den Hüllblättern befreite, 0,6 g schwere, bei 100° getrocknete Zwiebel enthielt 1,505% N = 10,03% Eiweiß, 84,68% Stärke, 89,97% N-freie Extraktivstoffe, 1,963% Mineralstoffe, 0,9103% P_2O_5.

4. Kerne des Lekatane genannten Gartenkürbisses der Betschuanen. Die braunschwarz gesprenkelten, etwa 0,09 g schweren, nicht leicht von der Samenschale zu trennenden Kerne enthielten 2,3396% N = 16,25% Eiweiß, 1,464% Mineralstoffe und 16,63% fettes Öl von hellgelber Farbe und mildem Geschmack; Jodzahl 91,245, n_D^{25} = 1,4725.

5. Früchte der Tiliacee Grewia flava D. C. Die stark eingetrockneten, etwa 0,21 g schweren Früchte enthielten 0,6704% N = 4,19% Eiweiß, 63,792% Zucker, als Dextrose berechnet.

6. Steinschweiß, Klippsweet, Kosmetikum der Hottentotten. Pechschwarze, glänzende, zähe MM. von eigenartig aromatischem Geruch u. süßlichem Geschmack, bis auf einen geringen, vornehmlich aus Pollenkörnern bestehenden Rest in W. l.; die wss. Lsg. reagierte schwach sauer und reduzierte FEHLINGsche Lsg. vor der Inversion schwach, nach der Inversion stärker. Der Steinschweiß, welcher sich auf den Felsen zuweilen in fingerdicker Schicht findet und aus Stoffwechselprodd. von Tieren bestehen dürfte, enthielt 3,504% N = 21,90% Eiweiß u. 13,40% Mineralstoffe; in der Asche fand sich viel HCl und P_2O_5, wenig SiO_2, CO_2 und SO_3, ferner Na, K, Al, Fe, Mn und Mg.

7. Medizinisches Harz. Das aus den niedersten Stammteilen eines Busches ausschwitzende Harz, eine braune, harte, körnige M., enthielt außer Harz viel Sand und Pflanzenreste. Die M. erweicht bei 45°. Das Harz selbst ist in A., Ä., Chlf. und Bzn. ll.; Jodzahl 5,55, SZ. 47,8, EZ. 173,6, VZ. 221,4.

8. Klippdachsharn, Medikament der Hottentotten. Der Harn des Klippdachses, Procavia (Hyrax) capensis (Pall.), eine schwarzbraune, zähe M. von unangenehmem, stark ammoniakalischem, schwach aromatischem Geruch, verlor bei 100° 10,41% und war in W. nur teilweise mit alkal. Rk. l. 100 Tle. des getrockneten Harns enthielten 3,09 g N, davon 0,703 g als Ammoniak-N, während der Rest 29,16% Hippursäure entsprach. Der Gehalt an Mineralstoffen betrug 49,90%. In 100 Tln. Substanz waren 22,41% Cl (36,95% NaCl) u. 3% SO_3, aber kein Harnstoff und keine Harnsäure enthalten; die Asche enthielt K, Na, Al, Fe, Ca u. Mg, ferner viel HCl und SO_3, dagegen wenig CO_2 u. P_2O_5. Eine zweite Probe Klippdachsharn war in W. nur teilweise, in verd. HCl unter starker CO_2-Entw. völlig

l.; sie verlor bei 100° 11,48% an Gewicht u. hinterließ beim Glühen 54,70% Rückstand, wovon 35,06% in W. l. waren. Die Asche von 100 g Substanz verbrauchte 964 ccm n. S. zur Neutralisation. In der Substanz wurden gefunden: 3,686% Cl = 5,084% NaCl, 3,066% SO_3, 4,35% N, davon 0,219 g als Ammoniak-N.

9. **Hairahars von Acacia horrida Willd.** Unregelmäßige, glänzende, durchsichtige, schwach gelbliche Stücke, im äußeren dem Gummi arabicum ähnlich, l. in W. mit neutraler Rk. zu einem nur sehr schwach klebenden, fade schmeckenden Schleim. Die wss. Lsg. wird durch absol. A., nicht aber durch Bleiacetat, Bleiessig, $FeCl_3$ oder SS. gefällt. FEHLINGsche Lsg. wird erst nach der Inversion reduziert. HNO_3 und HCl bilden Schleimsäure, bezw. Furfurol. Die 10%ig. wss. Lsg. dreht den polarisierten Lichtstrahl im 100 mm-Rohr um +6,25°. N-Gehalt 0,35% = 2,188% Eiweiß. — Die sich in der Abhandlung findenden Beschreibungen u. Abbildungen der Pflanzen und Gebrauchsgegenstände sind dem Werke von LEONHARD SCHULTZE: „Aus Namaland und Kalahari", Verlag von G. FISCHER, Jena, entnommen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 414—29. [6/10. 1907.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Anton Burr, *Die Eselinmilch, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung.* Bericht über bisher ausgeführte Unterss. (Milch-Ztg. 36. 553—55. 23/11. 1907.) RÜHLE.

B. Proskauer, E. Seligmann u. Fr. Croner, *Über die Beschaffenheit der in Berlin eingeführten dänischen Milch. Ein Beitrag zur hygienischen Milchkontrolle.* Vff. haben infolge eines Auftrages des Kultusministeriums an das Institut für Infektionskrankheiten die in Berlin anlangende dänische Milch bakteriologisch, namentlich auf die Ggw. von Tuberkelbazillen, untersucht, und der Anfrage gemäß, sich über die Zweckmäßigkeit der Verwendung dänischer Milch im Konsum der Großstadt vom hygienischen Standpunkte aus geäußert. Um dem letzten Teil der Aufgabe gerecht zu werden, wurde die in Berlin an die Händler verteilte dänische Milch mit solcher Milch verglichen, welche in den Berliner Handel gelangte. Die Unterss. wurden im Winter u. Sommer ausgeführt u. erstreckten sich auch auf die chemische Beschaffenheit. Außer der Anzahl der Keime, dem Gehalt an Tuberkelbazillen wurde bei den Prüfungen auf das biologische Verhalten der Milch, z. B. die Bestst. der reduzierenden Energie (Methylenblauprobe), der katalysierenden Eigenschaften, auf den Nachweis stattgehabter Erhitzung, den Verlauf der natürlichen Säuerung — fäulnisfähig war keine der untersuchten Proben — besondere Rücksicht genommen. Als Hauptresultat ergab sich, daß der Verwendung von dänischer Milch im Konsum der Großstadt keine Bedenken entgegenstehen, wenn Verbesserungen im Transport (während der heißeren Jahreszeit gute Kühlung), in der Art der Verteilung, insbesondere bei der in Tanks eingeführten Milch, vorgenommen werden. Für die Säuglingsernährung ist die eingeführte dänische Milch nicht geeignet. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 57. 173. 1907. Berlin. Chem. Abteil. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

E. Seligmann, *Über die Reduktasen der Kuhmilch.* Die Arbeiten von SMIDT (Arch. f. Hyg. 58. 313; C. 1906. II. 1655) und von BRAND (Münch. med. Wchschr. 54. 821; C. 1907. II. 85), die sich gegen die Ausführungen des Vfs. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 52. 161; C. 1906. I. 772) richteten, veranlaßten letzteren die Verss. BRANDs nachzuprüfen und eine Reihe neuer Unterss. anzustellen, die sich auf die Frage nach dem Ursprung der Reduktasen in der Milch erstreckten. Nachdem Vf. nachgewiesen hatte, daß auch eine gekochte Milch sowohl die Formaldehyd — Methylenblau (FM) —, wie die Methylenblaurkk. (M) (SCHARDINGERs Rkk.) liefert, falls sie wieder infiziert wird, hat die Methode praktisch ihre Bedeutung für den

Nachweis stattgehabter Erhitzung verloren. Ob das Agens, welches in Milch FM reduziert, ein Ferment oder Bakterien sind, ist deshalb praktisch gleichgültig. Vf. führt Beispiele an, aus denen hervorgeht, daß Milch gegen M u. FM bei 50° dasselbe Verhalten zeigen kann, und daß in diesen Fällen weder Ferment, noch Formalin im Spiele sind. Wahrscheinlich sind es in allen derartigen Fällen die Veränderungen der Bakterienflora und der Eiweißstoffe in alternder Milch, die zu den von SCHMIDT und JENSEN beobachteten Erscheinungen der Zunahme, bezw. der Abnahme des Reduktionsvermögens einer Milch gegenüber FM beim Stehen Veranlassung geben. Die Geschwindigkeit der FM-Rk. frischer Milch bei 70° zeigt eine deutliche Abhängigkeit von den Witterungsverhältnissen, an heißen Tagen erreichte sie die niedrigsten Zeitwerte, an kühleren die höheren. Das Reduktionsvermögen einer frischen Milch wird durch 2-stünd. Aufenthalt bei 37° gesteigert. Die Rk. bei 70° trat auch in erhitzt gewesener und frisch beimpfter Milch nach einiger Zeit wieder auf; dies gilt für die FM- und M-Rk. Daher ist auch die von BRAND empfohlene Reduktion bei 70° kein untrügliches Zeichen für eine stattgehabte Erhitzung. Dadurch, daß in erhitzter Milch die Reduktion von FM bei 70° positiv ausfallen kann, ist der bakterielle Ursprung auch dieser Rk. sehr wahrscheinlich gemacht. — Dem entspricht zugleich das Verhalten der Rk. gegenüber Desinfektionsmitteln. Nach VANDEVELDE bewährt sich für die Unters. von Enzymen, besonders in Milch, eine Auflsg. von Jodoform in Aceton. Hierdurch sollen die Enzyme kaum geschädigt, die Bakterien aber gut unterdrückt werden. Dieses Verhalten auf Milch übertragen, die mit M- u. FM-Reagens versetzt ist, ließ ebenfalls erkennen, daß die Anschauungen von dem bakteriellen Charakter der 70°-Rk. zutrifft. — Nach den Verss. des Vfs. haben, im Gegensatz zu denjenigen von BRAND, weder die Mineral-, noch die organischen SS. einen sehr hohen Einfluß auf den Reduktionsvorgang. Es gehören schon erhebliche Konzentrationen dazu, um hemmend zu wirken. — Die Einw. der Blausäure auf den Reduktionsprozeß ist sowohl in frischer, als in wiederbeimpfter Milch viel geringer, als bisher angenommen wurde.

Die mitgeteilten Verss. haben demnach ergeben, daß auch die 70°-Reduktion der Milch eine Rk. bakteriellen Charakters ist. Was bisher in dieser Frage als Fermentwrkg. angegeben wurde, hat sich als solche nicht erwiesen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 58. 1—13. 1907. Berlin. Chem. Abteil. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

A. J. J. Vandevelde, *Neue Untersuchungen über die löslichen Fermente der Milch.* Die meisten bisher beim Studium enzymatischer Rkk. gebräuchlichen Antiseptica genügen nicht, mit Sicherheit die Mitwirkung lebender Organismen auszuschließen. Insbesondere sind selbst große Mengen Toluol, Xylol, Aceton, Chlf. (bis zu 5 ccm auf 25 ccm zentrifugierter Milch) nicht imstande, Milch steril zu erhalten. Wie Vf. früher in Gemeinschaft mit DE WAELE u. SUGG (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 13. 30) gezeigt hat, gelingt letzteres leicht durch H_2O_2. Zu vielen Verss. noch geeigneter ist eine 3%ig. Lsg. von CHJ_3 in Aceton, von welcher 3,3 ccm zu 25 ccm Milch ausreichen, um jedes Bakterienwachstum zu unterdrücken, ohne daß dadurch die Enzymwrkg. geschädigt wird.

Proteolytisches Enzym. Vf. hält die Verss. anderer Autoren zum Nachweis einer *Lactoproteolase* wegen ungenügender Antisepsis für nicht einwandfrei, hat aber selbst bereits früher (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 558; C. **1904**. II. 1244) das Vorhandensein eines besonders im alkal. Medium wirksamen Milchenzyms unter Verwendung von H_2O_2 als Desinfektionsmittel nachgewiesen. Zu den neuen Verss. werden stets 25 ccm Milch mit 3,3 ccm 3%ig. Jodoformlsg. in Aceton bei 37,5° angesetzt. Zur Best. der bei Unterbrechung des Vers. (nach 0—62 Tagen)

vorhandenen Eiweißmengen wird entweder mit Essigsäure heiß gefällt oder zunächst in der Kälte Essigsäure zugesetzt, der Nd. (Lactoproteid A) abgesaugt, dann erhitzt (Lactoproteid B) und das Filtrat mit A. gefällt (Lactoproteid C). Die 3 Fällungen sind als verschiedene Modifikationen des Caseins zu betrachten. — Die Ergebnisse der mit der Milch zahlreicher Kühe angestellten Vers. sind folgende: Das Alter der Kuh, sowie die Menge der von ihr pro Tag gelieferten Milch hat keinen Einfluß auf die Intensität der Proteolyse, ebensowenig das Alter der Milch, d. h. die bei der Probeentnahme seit dem Kalben verstrichene Zeit. Nur die erste nach dem Kalben gegebene Milch ist besonders arm an Proteolase. Die Gesamtmenge der fällbaren Eiweißstoffe geht in allen Fällen zurück (um etwa 30—50% in 20 Tagen). Das Verhältnis der 3 Modifikationen des Lactoproteids A, B und C zueinander schwankt; jede Art kann im Verlaufe der Proteolyse sich vermehren oder vermindern. Die Röhren blieben stets steril. Auch bei sehr langer Einw. werden nicht mehr als etwa 70% der Eiweißstoffe verdaut. Blutfibrin wird von der Lactoproteolase in ganz ähnlicher Weise gelöst wie die Lactoproteide. Pankreatin greift die Eiweißstoffe der gekochten Milch stärker an als die der rohen, und zwar um so mehr, je länger die Milch erhitzt war; Pepsin verhält sich umgekehrt.

Im Gegensatz zu der Ansicht zahlreicher früherer Forscher kommt Vf. auf Grund seiner bei Ggw. von CHJ_3 oder nach Sterilisation der Milch mit H_2O_2 vorgenommenen Vers. zu dem Schlusse, daß Kuhmilch eine *Lipase* nicht enthält. Dagegen scheint ein Salol in Phenol u. Salicylsäure spaltendes Enzym, welches durch Kochen vernichtet wird, in äußerst geringer Menge vorhanden zu sein. Mit Sicherheit wird der Nachweis eines koagulierenden Enzyms oder *Chymosins* erbracht: In verschiedenen Proben war nach 3 Wochen etwa die Hälfte der vorhandenen Eiweißstoffe koaguliert; wurde die Milch vorher gekocht, so blieb die Gerinnung aus. (*Mémoires publiés par la Classe des sciences de l'Academie royale de Belgique* [2] 1907. 85 Seiten. 12/11. [28/7.] 1907. Sep. v. Vf.) MEISENHEIMER.

L. Marcas, *Über die Ursachen des verschiedenen Wassergehaltes der Kuhbutter.* (Bericht für den 3. internationalen Milchwirtschaftskongreß.) Vf. hat den Einfluß des Waschens und Knetens der rohen Butter, sowie der Temperatur, bei der das Reifen und Ausbuttern des Rahms erfolgte, ferner des Säuregehaltes und der Pasteurisierung des Rahms und des Grades des Ausbutterns auf den Wassergehalt der fertigen Butter festgestellt. (Milch-Ztg. **36**. 542—43. 16/11. 1907. Gembloux.) RÜHLE.

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries**, *Über die Edamer Käsereifung.* Vers. mit einem Gelatine verflüssigenden Diplococcus führten zu dem Schluß, daß diejenigen Bakterien, welche die Gelatine verflüssigen u. teilweise die Vorinfektion des Käses bilden, keine bedeutende Rolle bei der Käsereifung spielen. Es ist wahrscheinlich, daß Enzyme, die Gelatine verflüssigen, nicht im Käse auftreten, u. daß also Bakterien, welche sie ausscheiden, ohne Bedeutung für die Käsereifung sind. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 526—31. 18/10. 1907. Hoorn [Holland]. Bakteriol. Abtlg. d. landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout u. **J. J. Ott de Vries**, *Über den Käsefehler „kort“ (kurs).* Vff. zeigen, daß in allen Fällen, wo Gebrauch gemacht wurde von Milchsäurefermenten, welche schnell S. bilden, der Fehler „kort“ auftrat, daß dagegen dieser Fehler ausblieb, wenn langsam säurebildende Milchsäurefermente benutzt wurden. Ein Einfluß bei der Bearbeitung kann in diesen Fällen nicht stattgefunden haben, weil die Personen, welche die Käse bereiteten, die nötigen Kautelen anwandten. Unter schnell säurebildenden Milchsäurefermenten sind dann derartige Fermente zu verstehen, deren Kolonien, abgeimpft von Molkengelatine, 30 ccm sterilisierte Milch

bei 22° in höchstens 2 Tagen durch B. von S. zur Gerinnung bringen. Diese Fermente können also den Fehler hervorrufen, werden dies aber nur unter der Bedingung tun, welcher auch in den Verss. genügt wurde, daß sie in großer Zahl vertreten sind. Alle sogen. „korten" Käse wiesen einen bedeutend höheren Prozentsatz an S. auf, als die n., nicht „korten" Käse. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 690—96. 14/11. 750—54. 26/11. 1907 u. Milch-Ztg. **36**. 578. 7/12. 1907. Hoorn [Holland]. Bakteriol. Abtlg. d. landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Octave Lecomte, *Die persischen Weine. Die Weine von Schiras.* (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] **24**. 539; C. **1907**. I. 981.) Analysiert wurden 2 Weine von Schiras, Jahrgang 1892 (I.) und 1905 (III.), und ein Wein von Khallar bei Schiras, Jahrgang 1900 (II.); sämtliche 3 Weine waren dunkelgelb, klar, von angenehmem Geruch und Geschmack.

	I.	II.	III.
D^{15}	0,990	0,9905	0,992
Alkohol	15,5	15,1	15
Önobarometrischer Grad	4	4,5	6
Önobarometrisches Extrakt	21	21,2	24
Extrakt bei 100°	22,20	19,0	22,20
Ablenkung	0,0	0,0	0,0
Reduzierender Zucker, als $C_6H_{12}O_6$	1,60	3,1	5,55
Sulfate, als K_2SO_4	0,23	0,29	0,28
Chloride, als NaCl	0,09	0,11	0,11
Weinstein	1,38	1,27	1,42
Weinsäure	0,13	0,16	0,22
Gesamtsäure, als H_2SO_4	3,28	3,01	3,92
Fixe Säure, als H_2SO_4	3,03	2,74	3,67
Flüchtige Säure, als H_2SO_4	0,25	0,27	0,25
Glycerin	6,68	6,61	6,74
Tannin	0,57	0,69	0,65
Gesamtasche	2,72	2,56	2,40
Gesamtalkalinität: der Asche, als K_2CO_3	1,27	1,57	1,38
Gesamtalkalinität: der l. Asche, als K_2CO_3	0,72	—	1,10
Gesamtalkalinität: der unl. Asche, als K_2CO_3	0,55	—	0,28
Reduziertes Extrakt	19,60	16,9	17,65
Alkohol : Extrakt	6,3	7,1	6,8
Alkohol + Säure	18,78	18,11	18,92

(Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 450—51. 16/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand u. **W. Mutermilch**, *Über die Erscheinung der Färbung des Schwarzbrotes.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1048—51. 20/10. 5/11. 1907. — C. **1907**. II. 935.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Otto Rammstedt, *Wage oder Eintauchrefraktometer?* Diese Frage stellt der Vf. in bezug auf die *pharmaceutische Praxis.* Zur Beantwortung derselben gibt er eine Zusammenstellung der Literatur über die Anwendung des Eintauchrefraktometers u. der Urteile darüber. Des weiteren wendet sich Vf. (vgl. auch MATTHES, Chem.-Ztg. **30**. 101; C. **1906**. I. 785) gegen die refraktometrische Best. des Zuckers nach WAGNER (Ztschr. f. öffentl. Ch. **11**. 404; C. **1906**. I. 91) u. des CaO u. Mg nach WAGNER u. SCHULTZE (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 501; C. **1907**. II. 844), weil s

keine Vorteile gegenüber den bekannten gravimetrischen Methoden bieten. Vf. kommt zu dem Schluß, daß man sich bei Beantwortung seiner anfangs gestellten Frage für die Wage entscheiden müsse. (Pharmaz. Ztg. **52**. 991—94. 27/11. 1907.) HEIDUSCHKA.

Eduard Lücker, *Zur Prüfung und Kenntnis einiger Apothekerwaren.* Vf. berichtet über die bei der regelmäßigen Kontrolle von Drogen und Chemikalien gesammelten Beobachtungen. Erwähnt seien folgende: Bei *Acetanilid* ist die Isonitrilrk. zur Identifizierung neben der Indophenolprobe entbehrlich. — *Chlorammonium* ist nicht selten rhodanhaltig. — Zur Prüfung des *Nelkenöles* auf Terpentinöl kann das Verhalten des Öles gegen Natronlauge herangezogen werden. Mit der vierfachen Menge Natronlauge gemischt, wird das Eugenolnatrium in wunderschönen gelben Nadeln erhalten, die sich beim Erwärmen zu einer feurig klaren Fl. lösen; Terpene verraten sich durch Trübung. — Das *Glycerin* des Handels ist stets buttersäurehaltig. — Zur Prüfung des *Senfspiritus* auf Brennspiritus ist eine Entschwefelung mit $HgCl_2$ oder Bleiessig in alkal. Lsg. zweckmäßig. — Einen pyridinhaltigen *Salmiakgeist* erkennt man beim Titrieren gegen das Ende der Operation durch den dann deutlich wahrnehmbaren Geruch des Pyridins. Auch rhodanhaltiger und nach Leuchtgas riechender Salmiakgeist wird angetroffen. — *Bleiweiß* u. *Bleiglätte* sind auf ihre Löslichkeit in SS., bezw. Essigsäure zu prüfen. — *Weißer Pfeffer* ist auf einen event. Kalkgehalt zu untersuchen. — Als *Muskatblüte* ist nur die Banda-*Macis* zulässig. Die ölarme Bombay-Macis ist durch die starke Rötung des alkoh. Auszuges durch NH_3, bezw. eines mit dem alkoh. Auszug getränkten Fließpapierstreifens durch Barytwasser zu erkennen. — Bei der Prüfung der *Mennige* kann die Oxalatmethode gut durch das Verf. von PIESZCZEK (Pharmaz. Ztg. **42**. 88) ersetzt werden. (Apoth.-Ztg. **22**. 1045—46. 30/11. 1907. Berga.) DÜSTERBEHN.

Max Sauer, *Aufbewahrung von Eau de Javelle.* Vf. teilt aus seiner Erfahrung mit, daß die braunen Glasstöpselflaschen, in denen er den gefertigten Liquor Natr. hypochloros. aufbewahrte, nach einiger Zeit schwache Risse zeigten, die sich vergrößerten und zum Lecken der Flaschen führten. Gewöhnliches grünes Glas erweist sich als beständig. (Pharmaz. Ztg. **52**. 954. 13/11. 1907.) JOST.

Otto Schmatolla, *Neue Tonerdeacetate. Lenicet und seine Imitationen.* Lenicet (vgl. DRP. 160348; C. **1905**. I. 1575; II. 1280. 1816) ist ein basisches Aluminiumacetat (?), dem die Formel $Al_2O \vdots (CH_3COO)_4H_2O$ zukommt. Es läßt sich als das eigentliche Acetat des Al erklären, von dem der *Liquor Aluminii acetici* eine wasserlösliche, amorphe Modifikation ist. — Nachahmungen des Lenicets sind die Estonpräparate *Eston*, *Formeston* (Pharmaz. Ztg. **52**. 407; C. **1907**. II. 352) u. *Subeston*. Sie lösen sich zum Unterschiede von Lenicet selbst in starken, anorganischen SS. schwer und unvollkommen und enthalten neben Alkalioxyden wesentliche Mengen H_2SO_4. Subeston, das ein basisches $^1/_2$ Acetat sein soll, ist ein $^2/_3$ Acetat mit erheblichen Mengen Aluminiumsulfat u. freiem Aluminiumoxyd. (Pharm. Post **40**. 811—12. 24/11. 1907.) HEIDUSCHKA.

H. v. Hayek, *Die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ichthyols.* Vf. hat sieben in Originalpackung bezogene Ichthyole verschiedener Herkunft analysiert. Aus den Ergebnissen zieht er folgende Schlußfolgerungen: Die Schwankungen bezüglich des Gehaltes an Trockensubstanz sind für die Brauchbarkeit des Präparats ohne Belang; den Gehalt an Ammoniak und Ammoniumsulfat kann man praktisch als konstant ansehen. Die beträchtlichen Schwankungen des nicht oxydierten Schwefels, der als eigentlich wirksames Prinzip des Ichthyols zu betrachten ist, sind in der Natur des Rohprod., des Ichthyolöls, begründet. Das Öl (Kp. ca. 120—255°)

ist nicht einheitlich, sondern ein Gemenge organischer Verbb., vorwiegend KW-stoffe. Eine künstliche Beseitigung der Differenz in der Zus. des Ichthyols hat sich in der Praxis als nicht erforderlich herausgestellt. Gleichfalls zu vernachlässigen ist die Menge der doppelten Bindungen, die man zur Erlangung von Vergleichswerten mittels Bromwasser titrimetrisch ermitteln kann. Vf. bestimmte die *Additionsfähigkeit für Br* beim *Ichthyolammonium* u. bei der *Ichthyolsulfosäure*. Je 2 g der sieben Muster addierten hierbei Brommengen von 0,278—0,312 g, bezw. 0,155—0,205 g. — Sämtliche beobachteten Schwankungen sind, wie die Erfahrung lehrt, in diesen Grenzen vollkommen zulässig. (Pharmaz. Ztg. **52**. 952—53. 13/11. 1907. Innsbruck. Pharmakol. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Hartwich, *Weitere Bemerkungen über Semen Strophanti*. Vf. schließt sich rückhaltlos den Schlüssen und Forderungen, die A. MEYER in seiner Arbeit (Arch. der Pharm. **245**. 351; C. **1907**. II. 1439) über Semen Strophanti ausspricht, an. Für die Prüfung der Samen hält er an der Forderung fest, daß von 20—30 ausgelesenen Samen aus 1 kg sich alle mit H_2SO_4 grün färben müssen. — Bei der Unters. von Mustern fand Vf. als Verunreinigung, Samen von Strophantus Nicholsonii Holmes, die mit H_2SO_4 keine Grünfärbung gaben. — Ferner wird berichtet, daß außer Hispidus und Kombe zurzeit 2 Strophantus, wenn auch nur in den Früchten, bekannt sind, deren Samen mit H_2SO_4 grün werden: der Strophantus von der Insel Los u. der Strophantus vom Niger. — Die Beobachtungen über das ungleichmäßige Auftreten der Grünfärbung mit H_2SO_4, in ein und demselben Samen, die Vf. neuerdings gemacht hat, erklärt er durch die Annahme einer sogenannten „vegetativen Bastardspaltung". Ursprünglich hat eine Pflanze mit Strophantin sich mit einer ohne Strophantin bastardiert, und in einer späteren Generation treten in einem oder mehreren Samen einer oder mehrerer Früchte die genannten Eigenschaften der beiden Eltern getrennt in den beiden Keimblättern auf. (Apoth.-Ztg. **22**. 1017—19. 23/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Becquerel, *Über die Messung der anomalen Dispersion in Krystallen bei verschiedenen Temperaturen und über einige theoretische Folgerungen*. Die starke Intensitätszunahme, welche man für die Mehrzahl die Spektralbänder beobachtet, wenn man einen Krystall in fl. Luft taucht, rührt nicht allein von dem Schmalerwerden dieser Bänder her, sondern auch von einer Vermehrung der absorbierten Gesamtenergie, entsprechend der Zunahme der DE. Außer den Beobachtungswerten enthält die Arbeit eine Formel zur Berechnung der partiellen DE., sowie Betrachtungen über Gesamtladung, Gesamtmasse u. Zahl der Elektronen. Letztere, insoweit die Elektronen absorbieren und an der Erzeugung eines bestimmten Spektralbandes beteiligt sind, schwankt innerhalb gewöhnlicher Temperatur und derjenigen der fl. Luft bis zum dreifachen Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 795—98. [11/11.* 1907.].) LÖB.

J. Samojlow, *Die Mineralogie der Ganglagerstätten des Nagolnij Krjasch (Donets-Bassin)*. Hier sei folgendes wiedergegeben: *Gold* wurde unter anderem in Monchiquiten und Camptoniten nachgewiesen. *Amalgam* in Verbindung mit Zinnober, noch häufiger mit Embolit, aus 49,26 Hg, 50,15 Ag bestehend, ist das erste russische Vorkommnis. In *Zinkblende* wurde 0,004% Ag und 0,0003% Au nachgewiesen. Dichter, erdiger *Embolit* in Knauern tritt oben im Eisenhut am Semjonoffhügel auf, mit tonigem Limonit innig verwachsen, oft von Silberamalgam, Zinnober und

gediegen Silber begleitet. Auf frischem Bruche hellstrohgelb verändert er am Lichte momentan seine Farbe durch Grünlichgrau, Dunkelgrau ins Schwarze. Chemische Zus. im Mittel 44,03 AgCl, 54,97 AgBr, also entsprechend der Formel AgCl·AgBr. Hierfür wird, da eigentlicher Embolit die Zus. 3AgCl·2AgBr besitzt, der Name *Orthobromid* in Vorschlag gebracht. — *Chlorit*, primär, schuppig, bildet dünne Adern und kleine Nester im Gangquarz. $D^{15,5}$. 2,99. Der Analyse 1 nach entsprechend der Formel: $4R_2^{I}O \cdot 4R^{II}O \cdot 3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 = H_8(Fe,Mg)_4Al_4Si_3O_{20}$, dem Ripidolith (Prochlorit) von Steele Mount am nächsten stehend. — *α-Chloritit*, primär, selten. Auf frischem Bruch hellgrünlich und fettglänzend, auf weniger frischen Oberflächen weiß. Blätterig und schuppig. Bildet chloritartige, kugelförmige Einschlüsse im Ankerit und Quarz, sitzt auf Bleiglanzdrusen, kommt aderförmig im schwarzen Tonschiefer am Kontakt mit Quarzgängen vor u. umhüllt Pyritkrystalle. $D^{15,5}$. 2,63. Nach Analyse 2 der Formel: $7H_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ oder $4(H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2) \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$ entsprechend. Verliert beim Erhitzen auf 200° 0,35% H_2O, die in der Analyse nicht mit in Rechnung gezogen worden sind. Behufs einer Namensgebung dieses in seiner Zus. keinem der bekannten Silicate entsprechenden Minerals schlägt Vf. zunächst vor, die von VERNADSKY angenommene Chloritsäure OH·Al : O_2 : Si : O_2 : Al·OH (N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. II. 192) als *Chloritit* zu bezeichnen und hiernach die untersuchte Substanz als *α*-Chloritit zu benennen in der Voraussetzung, daß noch andere Spezies aufgefunden werden mögen, die sich mehr oder weniger der hypothetischen Chloritsäure nähern:

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	Summe
1.	10,56	26,07	27,90	2,59	23,26	0,75	8,72	—	99,85
2.	14,01	35,12	48,16	—	—	0,61	Sp.	1,98	99,88.

(Materialien z. Geol. Rußl. **23**. 1—244; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 191—98. 2/11. 1907. Ref. DOSS.) HAZARD.

E. A. Wülfing, *Einiges über Mineralpigmente*. Die Farbe des Rauchquarzes kann nicht auf die bei der Dest. erhaltenen öligen Prodd. zurückgeführt werden wegen der feinen Verteilung des Pigmentes und der festen Umschließung des dilut verteilten Pigments. Diese würde bei der Dest. eine völlige Zerstörung der Substanz bedingen. Durch die Zerstörbarkeit auch bei feinster Verteilung in der Hitze wird die organische Natur des Pigments nicht bewiesen. Zunächst wurden Verss. darüber angestellt, ob bei Entfärbung durch Hitze Gewichtsverlust eintritt. Fast ganz entfärbter Rauchtopas hatte nach Erhitzung auf 300° weniger als 0,001%, hellerer vom Gotthard bei völliger Entfärbung weniger als $^1/_{2000}$% an Gewicht verloren. Die Entfärbung ist also bei Gewichtskonstanz möglich u. nicht auf die abdestillierten, öligen Prodd. zurückführbar. Sodann wurden an verschieden, aber intensiv gefärbten Mineralien (Quarz, Flußspat, Diamant) sorgfältige Messungen der Brechungskoeffizienten angestellt und konstatiert, daß die Färbung auf die Lichtbrechung einen ganz geringen Einfluß ausübt. Amethyst und Rauchtopas ändern beispielsweise die Brechungsindices bei Entfärbung in Glühhitze so wenig wie Bergkrystall beim Glühen. Jedenfalls ist die Menge des Pigments bei den untersuchten Mineralien eine sehr geringe. Sie wurde geschätzt durch Vergleichung der Mineralien mit ähnlichen Lagg. von Fuchsin, Methylgrün und -violett, Kaliumpermanganat u. einer Suspension von chinesischer Tusche unter der Voraussetzung, daß die Mineralpigmente ebenso stark färben als diese künstlichen Substanzen. Danach würde enthalten: 1 kg rosa Flußspat von Göschenen 1 mg Pigment ähnlich dem Fuchsin, 1 kg grünblauer Flußspat von Weardale 3 mg Pigment ähnlich dem Methylgrün, 1 kg Amethyst 3 mg Pigment ähnlich dem Methylviolett u. 15 mg Pigment ähnlich dem Kaliumpermanganat und 1 kg Rauchquarz 15 mg Pigment

ähnlich dem kohligen Rückstand der Tusche. Jedenfalls zeigen die Unterss., daß unsere Ansichten über die Natur der Mineralpigmente sich noch auf unsicherem Boden bewegen, daß die letzteren aber keinen nennenswerten Einfluß auf die Lichtbrechung ausüben, und daß dieser demnach ihr hoher diagnostischer Wert bleibt. (Festschrift, HARRY ROSENBUSCH zum 70. Geburtstag gewidmet 24. Juni 1906. 49—67; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 166—68. 2/11. 1907. Ref. BAUER.) HAZARD.

H. Siedentopf, *Über künstlichen Dichroismus von blauem Steinsalz.* Künstlich (additiv oder subtraktiv) blau gefärbtes und natürliches blaues Steinsalz zeigen, senkrecht zu einer Hexaederfläche gedrückt, stets blau-roten Dichroismus, unabhängig von dem Abstand und der Größe der Farbteilchen. Die Farbteilchen müssen weicher sein als das umgebende plastische Medium. Während des Drückens ordnen sich die ursprünglich unregelmäßigen Polarisationszustände der Farbteilchen; nach einigen Wochen destillieren die Teilchen wieder in die ungeordnete Lagerung auseinander.

Man kann mit Kathodenstrahlen auf dem NaCl metallisch glänzende, fast undurchsichtige Überzüge von Na erhalten, wenn man frisch gespaltene, ganz wasserfreie NaCl-Krystalle in die mit planer Al-Kathode versehene Bestrahlungsröhre legt, von außen kühlt und in Abständen bestrahlt, sonst destilliert das Na als leuchtend gelbe Wolke fort und schlägt sich an der Wand farbig nieder. Noch leichter gelingt die Erzeugung von solchen metallisch glänzenden Ndd. durch subtraktive Färbung mit Kathodenstrahlen auf frischen Flußspatflächen, weil der Kp. von Ca höher liegt als der von Na. Bei zu starker Bestrahlung entsteht hier ein orangeroter Nebel, der die Ca-Linien zeigt. Ist das Metall fortdestilliert, so sieht die ursprünglich frische Spaltfläche wie fein matt geschliffen aus. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 621—23. 15/11. [18/9.*] 1907. Jena-Dresden.) W. A. ROTH-Greifsw.

F. Bordas, *Einwirkung von Radiumbromür auf kostbare Tonerdegesteine.* Wenn man ein Röhrchen mit stark aktivem Radiumbromür in direkten Kontakt mit einem in Kork festgeklemmten Stein bringt, so erhält man in letzterem sehr rasch und vollkommen die möglichen Farbänderungen. Fleckenbildung wird vermieden, wenn man immer nach einigen Stunden die Stellung des Röhrchens ändert. Durch Verwendung mehrerer Tuben wird der Prozeß beschleunigt. Einwickeln in Papier oder Abschluß des Lichts ist nicht notwendig. Farblose *Korunde* werden in kurzer Zeit gelb, schwach gefärbte *Topase* und Rubine färben sich intensiver. Eine von einem Fabrikanten künstlicher *Rubine* gelieferte Perle, die außer Tonerde nur schwächste Spuren von Chrom enthielt, wurde rasch rosa, dann gelbrot. Die künstlichen Steine scheinen sich also wie die natürlichen zu verhalten, und schwache Spuren von Metallen durch Ra nachweisbar zu sein. Ein farbloser Korund begann sich bei der oben angegebenen Behandlung in flüssigem N (—200°) rasch zu färben und wurde in einem D'ARSONVALschen Rezipienten nach mehreren Tagen gelb. Da in sehr niedrigen Temperaturen chemische Rkk. fast nicht stattfinden, scheint die *Färbung der Steine durch Ra* also kein chemischer Prozeß (Oxydation?) zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 800—1. [11/11.* 1907.].) HAZARD.

Daniel Berthelot, *Über die Färbung mancher Edelsteine durch Radioaktivität.* Im Verfolg seiner C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 477; C. **1906**. II. 1689 veröffentlichten Studien stellte Vfs. Vater 6 Glasröhrchen mit Bruchstücken verschiedener Körper an und neben ein solches, das verschlossen war und radiumhaltiges Bariumchlorür enthielt. Im Nachbarzimmer wurden die zum Vergleich dienenden Bruchstücke aufbewahrt. Nach 11,5 Monate langem Stehen zeigte sich folgendes: Schöne Krystalle von farblosem *Quarz* und weißem, rissigem *Flußspat* (*Fluorit*)

aus den Pyrenäen sind farblos geblieben, weil sie frei von färbbarer, anorganischer oder organ. Materie sind. Andernfalls hätten sie wohl bereits im Erdinnern eine Färbung angenommen. Das Gegenstück bildet *Amethyst* aus Uruguay, in dem man Mn nachweisen kann. Derselbe entfärbt sich beim Erhitzen durch Desoxydation des Mn-Salzes, oxydiert u. färbt sich aber wieder unter dem Einfluß des Radiums. Ebenso verhält sich violettblauer Flußspat von Weardale. Ein weißer Flußspat mit Spaltrissen, der in einer konz. Lsg. von Manganacetat gelegen hatte, färbte sich unter dem Einflusse des Radiums im Innern rosa. Quarz blieb bei gleicher Behandlung farblos. Grüner Smaragd aus Tyrol, der beim Erhitzen nach Acrolein roch, nahm durch Radium keine Farbe wieder an, weil der färbende KW-stoff zerstört war. Das gleiche negative Resultat gab ein weißer Smaragd aus Limoges sowohl für sich allein wie nach dem Eintauchen in einen Öltropfen. Konz. Lsgg. von Manganacetat und Manganchlorür in mit Korkstopfen verschlossenen Röhrchen behielten ihre Rosafärbung ohne irgend welche Änderung. Nach diesem Befunde kann man kaum annehmen, daß die Färbung in Krystallen darauf beruht, daß Ionen entladen u. Metall in sehr feiner Verteilung niedergeschlagen würde. Wenn Stufen von Kaliumsulfat sich durch Radium färben, dies aber nach dem Erhitzen nicht mehr tun, so liegt dies jedenfalls wie beim Smaragd an der Zerstörung organischer Verunreinigungen. Wurde *Kaliumsulfat* in Kautschukröhren der Einw. des Ra ausgesetzt, so färbte es sich grün, wurde aber durch Waschen mit Chlf. farblos, wogegen letzteres beim Verdunsten einen grünen Nd. hinterließ. Daraus ergibt sich, daß die Grünfärbung organischer Natur war. Man darf nach alledem hoffen, daß es gelingen wird, durch Radiumbestrahlung Steine künstlich zu färben, soweit deren in der Natur beobachtete Farbe auf KW-stoffen beruht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 818—28. [11/11. 1907.*].) HAZARD.

O. Mügge, *Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Quarzes gegenüber Flußsäure.* Unter Zersetzungsgeschwindigkeit versteht Vf. die Anzahl von Milligrammen, die von einer Fläche von 1000 qmm in einer Minute entfernt werden. Man kann daraus leicht die Dicke der abgetragenen Schicht und die Geschwindigkeit in Zentimetersekunden berechnen. Sie ist von der Temperatur u. der Konzentration des Lösungsmittels und namentlich von der Lage der Fläche am Krystall abhängig. Diese letztere Abhängigkeit und ihr Zusammenhang mit den Ätzfiguren sollte am Quarz festzustellen versucht werden. Von den Ergebnissen sei hier nur angeführt, daß die Basis am stärksten und die positiven Rhomboeder stärker als die negativen angegriffen werden. Vf. tritt schließlich der von WHITNEY u. NERNST ausgesprochenen Ansicht entgegen, wonach die Auflösungsgeschwindigkeit nicht von der Struktur des Krystalles, sondern von der Diffusionsgeschwindigkeit der an der Grenzfläche fest-flüssig gesättigten Lsg. in die ungesättigte abhängt. Er nimmt an, daß die Geschwindigkeit der Zersetzungsvorgänge auf verschiedenen Flächen abhängig ist von der als höchst ungleich vorauszusetzenden Geschwindigkeit, mit der das SiO_2 von verschiedenen Flächen aus in Lsg. geht. Man kann sich vorstellen, daß, da SiO_2 außerordentlich viele Hydrate zu bilden imstande ist, über verschiedenen Flächen verschiedene Hydrate entstehen, je nachdem der Krystallbau das Herausreißen größerer oder kleinerer Komplexe von SiO_2 begünstigt. (Festschrift, HARRY ROSENBUSCH gewidmet zum 70. Geburtstag 24. Juni 1906, 96—126; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 178—80. 2/11. 1907. Ref. BAUER.) HAZARD.

A. Lacroix u. A. de Schulten, *Ein neues Mineral aus den Bleischlacken von Laurium.* Das neue Mineral kleidet Höhlungen in einer glasreichen Schlacke aus, welche sonst noch Holzkohlenreste, Laurionit, Fiedlerit und Matlockit enthielt. Es ist die jüngste B., ist weiß oder bräunlichgelb, harzglänzend und bildet scheinbar

hexagonale, rhombische Prismen (0,5770 : 1 : 0,2228). Härte 7,1, D. 3,5. Bis 150° zeigt es keinen Verlust, schmilzt leicht, wobei Bleichlorür sublimiert, ist unl. in W., l. in kalter HNO_3. Nach der Analyse 12,49 As_2O_5, 38,86 PbO, 36,38 Pb, 12,47 Cl ist die Formel $Pb_3(AsO_4)_2$, $3PbCl_2$. Eine vergleichbare Zus. besitzt nur der Mimetesit, bei dem aber das Verhältnis des Arseniats zum Chlorür umgekehrt ist. Als Bezeichnung wird *Georgiadesit* gewählt. Vff. empfehlen, den eisernen Hut von Bleierzgängen nach dem Mineral zu durchforschen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 783—85. [11/11. 1907.*].) HAZARD.

Ernesto Manasse, *Tetraedrit der Frigidogrube (Varietät Frigidit) und seine Begleitmineralien.* Das *Fahlerz* (Coppit Bechi, Frigidit A. D'ACHIARDI) bildet dichte, stahlgraue Massen, Härte ca. 4. D. 4,7—4,8. Tetraedrischer Habitus. Analyse 1 u. 2 führen auf die Formel $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3 + {}^1/_4(6R^{II}S \cdot Sb_2S_3)$, worin Fe : Zn = 5 : 1. Analyse 3 gibt $3Cu_2S \cdot R_2^{III}S_3 + {}^1/_3(6R^{II}S \cdot R_2^{III}S_3)$ mit Fe : Ni = 4 : 2. Der Frigidit ist also eins der wenigen bekannten Ni-haltigen Fahlerze, doch erwies sich der Ni-Gehalt als viel geringer wie in der früheren Analyse von FUNARO (7,55 Ni), auf der die neue Spezies beruhte. — Begleitmineralien sind: Eisenspat (helle Varietät $2FeCO_3$, $MgCO_3$, dunkle $5FeCO_3$, $MgCO_3$), Magnetkies, Quarz, Kupferkies, Kupfervitriol, Pyrit, Markasit, Bleiglanz, Blende, Meneghinit.

	Pb	Cu	Sn	Fe	Zn	Ni	Sb	As	S	Summa
1.	Sp.	37,42	—	6,60	1,72	0,23	29,28	Sp.	25,70	100,95
2.	Sp.	37,54	Sp.	6,01	1,98	0,14	29,54	Sp.	25,48	100,69
3.	0,26	30,04	Sp.	9,83	0,59	3,46	28,82	1,50	24,48	98,98

(Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa **22**. 15 SS.; N. Jahrb. f. Mineral **1907**. II. 176—78. 2/11. 1907. Ref. BAUER.) HAZARD.

E. Fedorow, *Yttrocalcit.* Zwei als „Fluocerit, Finbo" erworbene, fast weiße, von grünlichen, bis grünlichschwarzen Streifen durchsetzte Krystalle. Hexagonal. Deutliche Spaltbarkeit nach $\{10\bar{1}0\}$. Optisch negativ. Sehr schwach doppelbrechend. D^{20}. 3,19. Härte je nach der Fläche zwischen 4 und 6 schwankend. Leicht durch SS. zersetzbar, aber unschmelzbar. KUPFER fand: 53,22 CaF_2, 0,18 MgF_2, 42,95 YF_3, 1,92 CeF_3, 0,42 Glühverlust, danach angenähert die Formel $10(Y,Ce)F_3 \cdot 25CaF_2 \cdot H_2O$, oder unter Ausschluß des Glühverlustes $2(Y,Ce)F_3 \cdot 5CaF_2$. (Gornyi-[Berg-] Journal **3**. 264—71; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 175. 2/11. 1907. Ref. Doss.) HAZARD.

C. Doelter, *Über die Schmelzpunkte der Silicate.* Die neuen FF. wurden nach der optischen Methode bestimmt. Beim Übergang der krystallisierten in die flüssige Phase können 3 Punkte unterschieden werden: 1. der Anfangspunkt, Schmelzbeginn; 2. der Punkt, bei dem die feste Phase verschwunden ist und ein glasig isotroper, aber viscoser Körper vorliegt; 3. der Punkt, bei dem dieser dünnflüssig wird. Nur die beiden ersten sind in Betracht zu ziehen. Die Präparate wurden wiederholt photographiert. Fassait vom Monzoni, bei 1195° Punkt 1, bei 1215° Punkt 2. Diopsid vom Zillertal eisenfrei, bei 1305° Anfang der Veränderung, bei 1330° Punkt 2. Diopsid von Ala (mit 2,91% FeO), bei 1250° Punkt 1, bei 1270° Punkt 2. Diopsid von Nordmarken (mit 17,34% FeO), bei 1135° Punkt 1, bei 1160° Punkt 2. Diopsid, künstlich, eisenfrei, bei 1305° Punkt 1, bei 1330° Punkt 2. Nephelin vom Mte. Somma rein, bei 1110° Punkt 1, bei 1190° Punkt 2. Eläolith von Miask, rein, bei 1130° Punkt 1, bei 1190° Punkt 2. Edler Olivin (40,21 SiO_2, 11,33 FeO, 47,48 MgO, 0,57 CaO, entsprechend $8Mg_2SiO_4 \cdot 1Fe_2SiO_4$), bei 1395° Punkt 1, bei 1410° Punkt 2. Olivin vom Mte. Somma mit 13,14 FeO, bei 1315° Punkt 1, bei 1350° Punkt 2. Olivin vom Kapfenstein mit 9,86 FeO, bei 1360° Punkt 1, bei 1380° Punkt 2.

Olivin von Söndmöre mit 8,18 FeO, bei 13,90° Punkt 1, bei 1415° Punkt 2. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **115**. I. 1329—45; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 171—72. 2/11. 1907. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

A. Johnsen, *Beiträge zur Kenntnis natürlicher und künstlicher Gläser.* Altes, in einer Kiesgrube bei Lindenberg, Kreis Ortelsburg, gefundenes Glas hatte den hohen Kaligehalt von 23,60%. Der Brechungsquotient reagiert bei natürlichen u. künstlichen Gläsern schärfer auf geringe chemische Änderungen als die D. u. die Schärfe der Totalreflexionskurven gibt für die Homogenität der Gläser einen vorzüglichen Maßstab ab. (Schriften der phys.-ökonom. Ges. Königsberg **47**. 105—19; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 216. 2/11. 1907. Ref. MILCH.) HAZARD.

L. de Launay, *Beobachtungen über die Kaoline von Saint-Yrieix.* Die Kaolinlagerstätten im Zentralplateau von Frankreich reichen nirgends in bedeutende Tiefe, woraus Vf. schließt, daß sie das Ergebnis oberflächlicher Verwitterung und der Wasserzirkulation über dem Grundwasserspiegel sind, also nichts mit postvulkanischen Prozessen zu tun haben. (Annales des mines **3**. 49—115; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 242. 2/11. 1907. Ref. BERGEAT.) HAZARD.

W. P. Smirnow, *Über den Grammatit von Slatoüst (südlicher Ural).* Das mit Calcit und Dolomit innig verwachsene Mineral wurde durch Behandlung mit verd. HCl isoliert und ergab 57,83 SiO_2, 13,92 CaO, 23,59 MgO, 3,03 Fe_2O_3, 1,55 H_2O, demnach die Formel $(2\,CaSiO_3)(7\,MgSiO_3)(H_2SiO_3)$. (Travaux de la Soc. Imp. des Naturalistes de St. Petersbourg **33**. livr. 5. 45—51; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 93. 12/11. 1907. Nowo Alexandria. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

H. Böckh, *Über den Fichtelit als das erste monoklin-hemimorphe Mineral.* Der Fichtelit stammt aus dem Lignit von Redwitz in Bayern und wurde aus Lg. in 4—7 mm langen Tafeln erhalten. In der Richtung der Orthodiagonale Hemimorphismus, indem die Pyramide nur an dem einen Ende dieser Achse ausgebildet ist. Der analoge Pol liegt am linken Ende der Orthodiagonale. 1,428 : 1 : 1,755, $\beta = 126°\,57'$. (Földtani Közlöny **34**. 369—70; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 70. 12/11. 1907. Schemnitz. Ref. ZIMÁNYI.) ETZOLD.

C. Schmidt, *Vivianit in den Diluvialtonen von Noranco bei Lugano.* In blauem Diluvialton fanden sich scheibenförmige bis stengelige Konkretionen von blaugrauem Vivianit, mit rauher Oberfläche und u. Mk. feinfaseriger Struktur. D. 2,542 (etwas verunreinigt). HINDEN fand an nicht ganz reinem Material 24,56 P_2O_5, 21,83 FeO, 11,56 Fe_2O_3, 22,15 H_2O, 5,76 MgO, 2,50 $CaCO_3$, 13,15 in HCl Unlösliches. Der Vivianit ist also zum Teil oxydiert. (Eclogae geologicae helveticae **9**. 76—77; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 189. 2/11. 1907. Ref. BAUER.) HAZARD.

Henry Hubert, *Ein Alkaligranitmassiv von Dahomey.* Die Höhen von Fita bestehen aus einem Natronamphibol führenden Alkaligranit. In der mittelkörnigen gepreßten Varietät sieht man Quarz, Feldspat (Orthoklas, Mikroklin und Albit), sehr dunklen Riebeckit, etwas Biotit, Zirkon und Apatit. In einer feinkörnigen Abart nimmt der Riebeckit Nadelform an. In Gängen tritt entweder Quarz oder riebeckitführender Mikrogranit auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 764—65. [4/11.* 1907].) HAZARD.

Louis Duparc, *Über die Uralitisation des Pyroxens.* Vf. hält seine C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 223; C. **1904**. II. 612 veröffentlichten Anschauungen auf-

recht. Er hat im asiatischen Ural leukokrate, denen von KOSWINSKY entsprechende Ganggesteine beobachtet, welche Pyroxenite durchsetzen und durch Bruchstücke von diesen gelegentlich breccienartig werden. Durch Einw. des Feldspatmagmas auf den Pyroxen war in den Fragmenten Hornblende entstanden, und zwar vor der definitiven Verfestigung. Die Hornblendebildung reichte so weit, wie das Magma in Kontakt mit dem Pyroxen kommen konnte, größere Fragmente wiesen die Veränderung im Inneren nicht auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 766—67. [4/11.* 1907].) HAZARD.

E. W. Skeats, *Chemische Zusammensetzung der Kalksteine gehobener Korallen-inseln, sowie Bemerkungen über deren mikroskopische Struktur.* Der Mg-Gehalt in den jungen Riffkalken ist sehr verschieden; sehr gering ist er meist in jüngst gehobenen Wallriffen, auf manchen Inseln sind einzelne Horizonte stärker dolomitisiert als andere, besonders die höchstgelegenen Riffkalke sind oft sehr Mg-reich. Manche Inseln sind zwar durchaus dolomitisch, doch hat sich nie ein Normaldolomit gefunden, vielmehr steigt $MgCO_3$ kaum über 40%. Ca-Phosphat ist meist nur bis 0,3% zugegen, wenn nicht durch Vogelexkremente eine Steigerung hervorgerufen wird. Organische Substanz macht in den jüngsten Kalksteinen bis 1,5% aus, verschwindet aber bei zunehmender Verfestigung und Umkrystallisierung. In HCl unl. anorganische Materie beträgt im allgemeinen 0,01—0,2% und steigt nur durch benachbarte vulkanische Gesteine bis 4%. — Die ursprüngliche Struktur wird am besten in Wallriffen erhalten, die Kelche füllen sich mit Kalkschlamm, der zu Aragonit umkrystallisiert, und zwar stehen die gebildeten Krystalle in krystallographischer Kontinuität mit den die Kelche aufbauenden Aragonitsäulchen. Der Korallenfels besteht meist aus verhärtetem Korallensand mit sehr verschiedenen organogenen Hartgebilden; die Verfestigung wird dabei durch verfestigten Kalkschlamm oder neu gebildeten Calcit bewirkt. In den jüngeren Kalken sind die Organismenreste nicht umkrystallisiert, in den älteren geht (häufig unter völliger Vernichtung der Form des organogenen Materiales) der Aragonit in Calcit über. Weitere Veränderungen gehen dann mit der Anreicherung des $MgCO_3$ vor sich, doch wird die Dolomitbildung erst bemerkbar, wenn $MgCO_3$ 15% übersteigt, in welcher Form diese Substanz bis dahin auftritt, war nicht festzustellen. Zunächst wird der feine Schlamm dolomitisiert, viel später erst die Organismenreste. Eine bestimmte Reihenfolge war nicht festzustellen, doch wird Halimeda meist sehr früh angegriffen, während Foraminiferen oft lange widerstehen. Oft hat ein Dolomitkrystall einen Calcitkern, oder Zonen von Calcit und Dolomit folgen aufeinander. (Bull. Mus. Comp. Zool. HARVARD-Coll. **42**. Geol. Ser. 53—126; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 217—18. 2/11. 1907. Ref. PHILIPPI.) HAZARD.

Karl Stegl, *Über die fossilen Brennmaterialien Italiens und die Braunkohlenwerke Ribolla und Casteani in der Provinz Grosseto.* Die inmitten der Maremmen im ehemaligen Großherzogtum Toskana gelegenen Braunkohlenvorkommen werden dem Miozän zugerechnet, sind durch Verwerfungen und Hebungen etwas gestört, enthalten aber Kohle genug für einen langjährigen Betrieb (geschätzt werden 162000000 cbm). Nach den im Original angeführten Unterss. und Analysen stellt sich der Heizeffekt auf 3716 Calorien, also die Hälfte der Cardiffkohle, doch dürfte bei den niedrigen Gestehungskosten erfolgreiche Konkurrenz möglich sein. Verss. ergaben, daß bei Zusatz der gleichen Menge Steinkohle ein brauchbarer Koks erzeugt werden kann; bemerkenswert ist schließlich der hohe Gehalt an Ammoniak (dreimal so viel wie in den meisten Steinkohlen), an Gas u. auch an Teer, woraus die Industrie Nutzen ziehen könnte. Der jetzige Bergbau ist sehr mangelhaft.

(Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 524—29. 540—42. 552—55. 560—63. 26/10.—16/11. 1907. Wien.) ETZOLD.

F. Dienert u. E. Bouquet, *Beziehung zwischen der Radioaktivität unterirdischer Quellen und ihrer Hydrologie.* Die Radioaktivität der Quellen wird auf die Ggw. von Kreideablagerungen zurückgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 894—96. [18/11.* 1907.].) LÖB.

Hamilton P. Cady u. David F. Mc Farland, *Das Vorkommen von Helium in Naturgas und die Zusammensetzung von Naturgas.* Im Jahre 1903 wurde in Dexter (Cowley County, Kansas) eine Gasquelle erbohrt, die einen starken Strom eines schwer verbrennbaren Gases lieferte. Bei der Unters. dieses Gases im Lab. der Kansas Univ. (HAWORTH und MC FARLAND, Science **21**. 191; MC FARLAND, Proc. Kans. Acad. Science **19**. 60) wurde nur ein kleiner Anteil brennbarer Konstituenten und eine große Menge eines unverbrennbaren Rückstandes gefunden, wie er gewöhnlich bei Gasanalysen als Stickstoff angesehen wird. Als dieser N-Rückstand, mit O_2 gemischt, über kons. KOH sehr lange Zeit der Wirkung eines elektrischen Flammenbogens ausgesetzt wurde, hinterblieb ein Rückstand, der sich nicht mehr mit O_2 vereinigte und augenscheinlich kein N_2 war. Hieraus konnte geschlossen werden, daß ein inertes Gas der Argongruppe zugegen sei. Es hat sich nun herausgestellt, daß das Dextergas eine erhebliche Menge *Helium* (1,84% bei 82,70% N_2-Gehalt) enthält. Für die quantitative Best. des Heliums wurde die von DEWAR (Chem. News **90**. 90; C. **1904**. II. 637) aufgefundene Eigenschaft der Holzkohle (aus Cocosnüssen) verwertet, bei der Temperatur der fl. Luft alle Gase außer Helium, Neon u. Wasserstoff zu absorbieren. Nach den Erfahrungen der Vff. wird H_2 ziemlich reichlich, Ne in bedeutend geringerem Grade u. so wenig He absorbiert, daß durch Aussaugen mit der Quecksilberluftpumpe nur eine äußerst geringe Spur entfernt werden kann. Die für die quantitativen Bestst. benutzte Apparatur ist im Original beschrieben und abgebildet.

Der große Heliumgehalt des Dextergases veranlaßte die Vff., noch 40 Proben anderer Naturgase aus Kansas u. den angrenzenden Gebieten zu untersuchen. Mit einer Ausnahme wurde immer He gefunden. Vff. folgern daraus, daß in allen oder nahezu allen der Erde entströmenden Gasen He enthalten sein wird. Der He-Gehalt des Gases zeigt die Tendenz, mit dem N-Gehalte zu wachsen, doch wurde keine direkte Beziehung gefunden. Durch das Gebiet von Kansas lassen sich Linien von gleichem Helium u. gleichem Paraffingehalte der Naturgase ziehen. Diese Linien entsprechen annähernd der Lagerung der verschiedenen geologischen Schichten. Die untersuchten Gase weisen wesentliche Verschiedenheiten in ihrer Zus. auf. Der Gehalt an KW-stoffen schwankt zwischen 15,00 und 98,00%, der He-Gehalt von Spuren bis 1,84%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1523—36. Nov. [26/8.] 1907. Lawrence. Chem. Lab. of the Univ. of Kansas.) ALEXANDER.

H. E. Wimperis, *Die Temperatur der Meteoriten.* Unterss. über die Temperatursteigerung der Meteoriten bei ihrem Fluge durch die Atmosphäre ergaben, daß die Zeitdauer des Fluges durch letztere um so kleiner wird, je größer der Meteorit ist, so daß derselbe vollständig verbrennt u. nur als Sternschnuppe sichtbar wird, wenn die M. nicht ein gewisses Minimum erreicht. Ein kleiner Eisenmeteorit soll in 45, ein gleich großer Stein in 68 Meilen Höhe zu leuchten beginnen. Bei den kleinsten Meteoriten sei die größte Höhe der Sichtbarkeit ca. 170 Meilen. Ein Eisen von 3 Zoll Durchmesser beginnt warm zu werden 9 Sekunden bevor es die Erdoberfläche erreicht, erlangt dann nach 7 Sekunden seine höchste Temperatur und fällt nach weiteren 2 Sekunden mit $^3/_8$ Meilen Geschwindigkeit auf die Erde. Wenn ein

Eisenmeteorit von 10—20 Pfund die Erdoberfläche erreicht, muß er im Inneren ursprünglich kälter gewesen sein als die fl. Luft. (Nature **71**. 81—82; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 199. 2/11. 1907. Ref. LINCK.) HAZARD.

Wirt Tassin, *Der Mount Vernon-Meteorit.* Der Pallasit vom Krasnojarsktypus ist seit 35 Jahren bekannt u. bereits von MERRILL beschrieben worden. Er befindet sich im U. St. National Museum, wiegt 159,21 kg und ist vom Rande her stark oxydiert. Er besteht aus 33,12 Nickeleisen, 63,15 Olivin, 1,95 Schreibersit, 0,69 Troilit, 1,0 Chromit, 0,09 Graphit, Spur Lawrencit. Analysen: 1. Nickeleisen, möglichst frei von Schreibersit u. Tänit; 2. Tänit, $D^{20,1}$. 7, 3. Schreibersit, 4. Troilit, D^{19}. 4,759, 5. Chromit in Krystallen (Oktaeder und Rhombendodekaeder), D^{15}. 4,49; 6. Olivin.

	Fe	Ni	Co	Cu	S	SiO_2	Al	C	P	Cl	Summe
1.	82,52	14,04	0,95	0,10	0,29	0,81	0,41	0,47	0,39	Sp.	99,98
2.	63,99	35,98	0,10	Sp.	—	—	—	—	0,04	—	100,11
3.	64,99	18,91	0,10	Sp.	—	—	—	—	15,70	—	99,70
4.	62,99	0,79		—	36,35	—	—	—	Sp.	—	100,13

	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	NiO	MgO	P	Summe
5.	1,38	64,91	9,85	—	17,97	—	—	4,96	—	99,07
6.	35,70	—	0,42	0,18	20,79	0,14	0,21	42,02	Sp.	99,46

(Proc. U. St. National Museum **28**. 213—17; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 203 bis 204. 2/11. 1907. Ref. LINCK.) HAZARD.

F. Berwerth, *Künstlicher Metabolit.* Metabolite nennt Vf. im festen Zustande durch Erhitzen umkrystallisierte Meteoreisen. Die Metabolisierung besteht in einer molekularen Umlagerung der oktaedrischen Eisen in krystallinisch-körnige MM. Kamazit α von der Form dicker Balken wandelt sich stufenweise in flittrig struierten Kamazit β um. Die stufenweise Umwandlung ist bei vielen Meteoreisen wahrzunehmen und beruht entweder auf Erhitzung außerhalb unserer Atmosphäre oder vielleicht zum größeren Teile auf künstlicher Erhitzung durch den Menschen. Die Möglichkeit molekularer Umlagerung durch Erhitzung wies Vf. am Tolucaeisen nach. Als eine Platte mehrere Stunden auf 950° erhitzt worden war, erwies sich der Kamazit durchaus gleichmäßig verändert. Sämtliche Kamazitindividuen (Kamazit α) waren in eine krystalline M. von körnigem Gefüge mit einem wirren, flimmerigen Wechselleuchten von Körnern (Kamazit β), gebildet von zackig ineinander greifenden Eisenfetzen, umgewandelt. Unverändert blieb der Taenit, Schreibersit u. von den Kamazitbalken nur der äußere Umriß. Kamazit β wird von der S. viel stärker angegriffen als der Normalkamazit. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **114**. Abt. I. 343—56; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 109. 12/11. 1907. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

Deprat, *Die Produkte des Vulkans Monte Ferru (Sardinien).* Eine kurze mit der DANNENBERGs im ganzen übereinstimmende Beschreibung der Eruptionsprodd. u. ihrer Aufeinanderfolge. Das Miozän griff über die älteren Trachyandesite u. Tuffe hinweg, dann erst entstand der Ferru. In der ersten Phase förderte derselbe Trachyte in zwei Typen, einem phonolithischen ohne Einsprenglinge und einem porphyrischen mit Sanidin, Anorthit, oligoklasähnlichen sauren Plagioklasen, großen Titaniten, Titanaugiten, brauner Hornblende, Apatit, Nosean u. Hauyn. Am Ende dieser Periode erschien ein sonderbarer Trachyt mit Olivin, Feldspäten und Biotit, sowie ein basaltartiges Gestein, das u. Mk. aus Einsprenglingen von Augit, Olivin, wenig Biotit, mit großen Anorthiten poikilitisch verwachsen, sowie wenig Glas be-

steht. In der zweiten Phase förderte der Ferru Basalte, gleichfalls in mehreren deutlich unterscheidbaren Typen. Nach langer Zeit, als die Erosion schon an den Trachyphonolithen gearbeitet hatte, erwachte die vulkanische Tätigkeit wieder, es erschien ein amorphes, nur durch die Analyse weiter bestimmbares Gestein mit Einsprenglingen von Biotit, Augit u. Sanidin, auch flossen noch Leucitbasalte aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 820—23. [11/11.* 1907.].) HAZARD.

Analytische Chemie.

G. **Meillère**, *Isolierung der in Form von Spuren in einem Salzgemisch enthaltenen Mineralstoffe. Anwendungen in der medizinischen Chemie, Toxikologie und Hydrologie.* Vf. bespricht die Methoden, welche geeignet sind, die durch *Adsorption* bedingten Analysenfehler zu beseitigen. Unter den Fällungsmethoden wird das Arbeiten in geeigneter Verdünnung u. bei bestimmter Temperatur, die Fällung durch langsame Diffusion der reagierenden Lagg., die Verwendung mechanischer Hilfsmittel, wie Rühren, Dekantieren, Zentrifugieren, vor allem aber die Methode der Fällung durch Mitreißen empfohlen. In einem Trink- oder Mineralwasser lassen sich Spuren von Blei dadurch sicher nachweisen, daß man dem W. ein l. Hg-, Cu- oder Zn-Salz zusetzt u. dieses als Sulfid fällt; das Pb wird mitgerissen. Am geeignetsten ist hierzu in den meisten Fällen ein Cu-Salz, welches u. a. auch Spuren von Hg quantitativ mitreißt. Zn wird durch ein Metallsulfid (Cu oder Hg) oder ein Oxyd (Fe oder Al), Phosphorsäure und Arsen durch einen Tonerde- oder Eisenoxydnd., Fluor durch einen Calcium- oder Bariumphosphatnd. mitgefällt. Aus einer neutralen Lag. lassen sich Spuren von Schwermetallen bisweilen auch durch Filtrierpapier oder Kohle niederschlagen.

Neben der Methode der *Fällung* durch Mitreißen kommt noch das methodische *Erschöpfen durch geeignete Lösungsmittel*, und zwar das Erschöpfen durch Perforation und dasjenige durch konz. SS., in Betracht. Der erstere Weg wird eingeschlagen, wenn es sich um die Isolierung von Salicylsäure, Borsäure, $HgCl_2$, $FeCl_3$, Gallensäuren, Hippursäure, Osazone, Farbstoffe etc., der letztere — Erschöpfen eines trockenen Salzgemisches durch konz. HCl —, wenn es sich um die Isolierung von Li, Cs, Rb oder seltenen Erden handelt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 443 bis 450. 16/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

G. **Mars**, *Carbidbestimmungsapparat für Stahl und Eisen.* Ein etwa 1 Liter fassender Kolben trägt oben einen eingeschliffenen Fülltrichter mit weitgebohrtem Hahn. Der Trichter ist oben verengt, so daß man den Schlauch eines Gasentwicklungsapp. oder einer Leuchtgasleitung darüber ziehen kann. Der Kolben trägt unten einen Hahn, ebenfalls mit weiter Bohrung, und ein Ansatzstück, dem ein Filtrierröhrchen aufgeschliffen ist. Der App. erlaubt das Abscheiden, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen jedes unl., aber leicht oxydablen Körpers unter Luftabschluß, speziell die zur Best. des Carbids nötigen Manipulationen. Verwendet man verd. H_2SO_4 (1 : 10) oder verd. HCl (1 : 10), so dauert die Carbidbest. je nach der Härte des Materials und der Größe der Analysenspäne bei 1 g Einwage 2 bis 4 Stunden. (Ztschr. für chem. Apparatenkunde **2**. 606—7. 15/11. 1907. Kapfenberg, Steiermark.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. **W. Parr**, *Die Konstanten und Variabeln des Parrschen Calorimeters.* Die Leistungsfähigkeit des *Parrschen Calorimeters* ist in einer Reihe von Abhandlungen (vgl. CONSTAM u. ROUGEOT, Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1963; C. **1906**. II. 1870 und die dort zitierten Stellen) in sehr verschiedener Weise beurteilt worden. In der

vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über neuere Unterss. zur Prüfung der Grundlagen des Verf. Zunächst wird darauf hingewiesen, daß bei Anwendung von Natriumperoxyd, das an der Luft gesiebt oder in irgend einer Weise behandelt worden ist, die Resultate dadurch unsicher werden, daß sich durch Absorption von Feuchtigkeit aus der Luft die Verb. $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ bildet, die bei Schmelztemperatur unter Wärmeentw. in NaOH übergeht. Qualität und Wirkungsweise von unbekanntem Na_2O_2 müssen deshalb durch Verbrennungsverss. ermittelt werden, bei denen alle anderen Versuchsbedingungen festgelegt und alle durch unvollständige Verbrennung und anderes veranlaßten Veriabeln ausgeschaltet sind. Vf. zeigt, daß diese Bedingungen verhältnismäßig leicht erfüllt werden können.

Verss. über die Anwendung von **Beschleunigungsmitteln** ergaben, daß einerseits ein Gemisch aus 2 Tln. Kaliumpersulfat und 1 Teil Ammoniumpersulfat u. andererseits $KClO_3$ allein die größte Wirksamkeit besitzen, u. daß bei Anwendung dieser Substanzen eine vollkommene Verbrennung erzielt werden kann.

Von der größten Bedeutung für den Prozeß ist die **Reaktionskonstante**, d. h. das Verhältnis der Verbrennungswärme zu der bei der Rk. entwickelten Gesamtwärme. Der früher empirisch ermittelte Wert von 73% wurde durch mehrere Versuchsreihen sichergestellt. Sowohl die Verbrennungswärme von Kohlenstoff, als auch die Verbrennungswärme von Wasserstoff beträgt 73% der bei der Rk. zwischen C u. Na_2O_2, bezw. H_2 und Na_2O_2 entwickelten Gesamtwärme. Der Umstand, daß gerade bei den hauptsächlich in Betracht kommenden Elementen die Werte konstant sind, ist bestimmend für die Genauigkeit des Prozesses.

Die Komponenten der **Korrektion** können leicht auf eine gemeinschaftliche Basis gebracht werden. Für je 1% in 0,5 g Material sind in Ansatz zu bringen für Schwefel 0,036°, Asche 0,001°, gebundenes W. 0,0033°, für 0,5 g angewandtes $KClO_3$ 0,040°, für 10 mg geschmolzenen Draht 0,008°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1606—22. Nov. 1907. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

Harald R. Christensen, *Eine biologische Methode für die Bestimmung von Alkalicarbonaten im Erdboden.* (Vorläufige Mittlg.) Im Anschluß an seine früheren Mitteilungen (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **17**. 109; C. **1907**. I. 187), daß die Azotobactervegetationen nicht dazu imstande seien, CaO in Form von Gips, $CaCl_2$ u. $Ca_3(PO_4)_2$ auszunutzen, werden weitere Arbeiten in Aussicht gestellt, die sich mit dem Verhältnis der verschiedenen Kalksalze zur Azotobactervegetation beschäftigen. Bei diesen Unterss. hat es sich herausgestellt, daß die (l. c.) gemachte Angabe, eine Hinzusetzung von $CaSO_4$, $CaCl_2$ u. $Ca_3(PO_4)_2$ könne keine Entw. dieser Vegetation veranlassen, nicht immer stichaltig sei, indem man, was einige Bodenproben betrifft, sieht, daß der Zusatz dieser Kalksalze eine ähnliche kräftige Entw. von Azotobacter wie $CaCO_3$ hervorruft, während ihre Ggw. bei anderen Böden nur eine geringfügige ist, bei wiederum anderen gar keine Azotobactervegetation veranlaßt. Der CaO scheint also in diesen Verbb. für die Azotobactervegetation unzugänglich zu sein, und die beobachtete positive Wrkg. bei mehreren Bodenproben muß dadurch erklärt werden, daß sie Stoffe enthalten haben, die eine größere oder geringere Menge CaO in eine solche Form haben bringen können, daß der CaO durch das Azotobacter hat assimiliert werden können. Diese aktivierenden Stoffe können kohlensaure Alkalien sein, die einen Teil der Kalksalze in das Carbonat überführen, eine Annahme, die sich durch den Vers. bestätigen ließ. Man kann also durch das verschiedenartige Verhältnis der Carbonate dem Gips gegenüber einen Ausdruck gewinnen für den Gehalt des Bodens an ersteren, und die mehr oder minder kräftige Vegetation, welche die einzelnen Böden hervorzurufen vermögen, ist dann auch ein einigermaßen zuverlässiger Ausdruck für die Quanti-

tät, in denen diese Stoffe vorkommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 735—36. 14/11. 1907. Kopenhagen.) PROSKAUER.

Renk, *Über die Gewinnung einwandfreier Proben für die hygienische Prüfung von Trinkwasser.* Vf. bespricht die Wahl geeigneter Gefäße zur Aufnahme und Einsendung von Wasserproben und setzt auseinander, wie verschieden unter den Technikern und Laien der Begriff der Reinheit eines W. aufgefaßt wird. Für die Beurteilung des letzteren müssen die chemische und bakteriologische Unters. als gleichwertig aufgefaßt werden; die Methoden beider Arten von Unterss. haben sich in neuerer Zeit sehr vervollkommnet. Der wichtigste Fortschritt ist aber die Erkenntnis, daß es für den hygienischen Gutachter unerläßlich ist, an Ort u. Stelle die Probenahme selbst zu besorgen. Dabei lernt er die hygienische Beschaffenheit der Entnahmestelle selbst kennen, und weiß zu ermessen, ob ein W., das sich bei der nachfolgenden Unters. vielleicht als tadellos erweist, nicht etwa in absehbarer Zeit bedenklichen Verunreinigungen ausgesetzt sein kann. Dieser Teil der Tätigkeit des Sachverständigen ist mindestens ebenso wichtig, wie die chemische oder bakteriologische Unters. der entnommenen Proben, auf welche letztere sogar verzichtet werden kann, wenn die Beurteilung der Örtlichkeit zu einem jedes Bedenken ausschließenden Resultate geführt hat. Bei der persönlichen Probenahme wird man zugleich die bakteriologische Unters. ansetzen; denn es steht fest, daß die Wasserproben unterwegs bakteriologische Veränderungen erleiden und dann keine einwandfreien Resultate mehr liefern können. — Wichtig ist ferner, daß der Begutachter durch Messung der Wassertemperatur mitunter wertvolle Aufschlüsse über die Herkunft eines W. erhalten kann. Auffällig hohe oder niedrige Temperaturen sind uns ein Anzeichen, daß das W. aus geringer Tiefe unter der Oberfläche herkommt, mithin vielleicht eine nicht ausreichende Filtration im Boden erfahren hat.

Vf. demonstriert einen Koffer, in dem sich die Entnahmegefäße für die verschiedenen Zwecken dienenden Proben befinden, und schildert die Vorsichtsmaßregeln, die die Entnahme bei den verschiedenen örtlichen Verhältnissen u. Wasserversorgungseinrichtungen (Quellen, Brunnen, Sammelanlagen, Schürfgräben u. dgl. m.) erfordert. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 997—1002. 2/11. 1907. Dresden. Jahresvers. d. Ver. Sächs.-Thüring. Gas- u. Wasserfachmänner in Bautzen.) PROSKAUER.

W. Pawlow u. S. Schein, *Über die Einwirkung von Jod auf Silbernitrat; Titerstellung in der Sättigungsanalyse und Jodometrie mittels $AgNO_3$.* Die Einw. von Jod auf $AgNO_3$ wird gewöhnlich durch die Gleichung:

$$\text{I. } 6AgNO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6HNO_3$$

ausgedrückt. Da aber bekannt ist, daß überschüssiges Jod mit $AgJO_3$ leicht reagiert:

$$\text{II. } 5AgJO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + 6HJO_3,$$

so müßte unter diesen Bedingungen die Rk. zwischen $AgNO_3$ und Jod in folgender Weise vor sich gehen:

$$\text{III. } 5AgNO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + 5HNO_3 + HJO_3.$$

Nur wenn $AgNO_3$ im Überschuß genommen wird, muß die Einw. durch die Gleichung I. ausgedrückt werden. — Die Unterss. der Vff. bestätigten die durch Gleichung III. ausgedrückte Reaktionsmöglichkeit vollkommen. Man kann sich dieser Rk. bedienen, um: 1. jodometrische Bestt. vorzunehmen; 2. den Titer von Alkalien einzustellen; 3. den Wirkungswert von Silbernitratlsgg. zu bestimmen. — Durch Titration der Lsg., welche man durch Einw. von überschüssigem Jod auf

eine abgewogene Menge von $AgNO_3$ erhält, mit Alkalien, erreicht man die Titerstellung der letzteren. — Gibt man zur Reaktionslsg. ein Jodid im Überschuß und säuert an ($HJO_3 + 5KJ + 5HNO_3 = 3J_2 + 3H_2O + 5KNO_3$), so kann auf das ausgeschiedene Jod eine Natriumthiosulfatlsg. einstellen. Man kann also mit Hilfe einer abgewogenen Menge von $AgNO_3$ gleichzeitig den Titer von Lösungen der Sättigungsanalyse u. Jodometrie ermitteln. Umgekehrt kann man auch von einer Lsg. der Sättigungsanalyse oder der Jodometrie, deren Gehalt man kennt, ausgehen und die Silbernitratlsg. in ihrem Wirkungswert festlegen. Es wird somit ein wünschenswerter Zusammenhang zwischen den drei maßanalytischen Methoden hergestellt. — Die Lsg., welche man bei der Einwirkung von Jod auf $AgNO_3$ erhält (Gleichung III.), kann beliebig lang aufbewahrt werden, ohne daß eine Veränderung in ihrem Wirkungswerte zu beobachten wäre.

Zur Ausführung der Titration verfährt man derart: Eine abgewogene Menge $AgNO_3$, dessen Silbergehalt gewichtsanalytisch bestimmt war (etwa 3,6 g) wird in einem Literkolben in 300 ccm W. gelöst und mit einem Überschuß von Jod versetzt. Man kocht bis zur Entfärbung, füllt bis zur Marke auf, und titriert bestimmte Mengen der Fl. mit Barythydrat. Das Volumen des AgJ-Nd. ist in Betracht zu ziehen (D. 5,6). Derart konnten 99,71% des H der S. gefunden werden. Da der Fehler recht konstant ist, so ist eine entsprechende Korrektur zulässig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 943—47. 30/10. [12/4.] 1907. Moskau. Lab. d. Technischen Hochschule.) LUTZ.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* 1. Allgemeine Bemerkungen. Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 658—71. — C. **1907**. II. 1267 u. 1867.) DITTRICH.

J. P. Gregersen, *Über die alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach A. Neumann.* Vf. schlägt folgende Änderungen bei der Anwendung der Phosphorbest. nach A. NEUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 115; **43**. 32; C. **1903**. I. 253; **1904**. II. 1626) vor: 1. Bei der Veraschung werden sogleich 20 ccm von NEUMANNs Säuremischung zugesetzt, u. während des weiteren Verlaufes der Veraschung tröpfelt man nur konzentrierte HNO_3 hinzu. 2. Die Fällung geschieht in 250 ccm-Fl., die 15% Ammoniumnitrat enthält, mittels eines nicht zu großen Überschusses an Ammoniummolybdat (zu Bestst., die 10—25 mg P enthalten, verwendet Vf. ca. 4 g, zu solchen mit weniger als 10 mg ca. 2 g Ammoniummolybdat). 3. Beim Titrieren wird ein kleiner Überschuß ($^1/_2$—1 ccm $^1/_3$-n. Säure) zugesetzt, die CO_2 verkocht und dann mit $^1/_3$-n. Natrium zurücktitriert. 4. Bei Best. von Mengen von paar Milligrammen u. darunter verwendet man nur 10 ccm Säuregemisch u. unternimmt die Fällung in 50 ccm-Fl. — Die von NEUMANN vorgeschlagene Methode ist besonders vorzüglich; sie läßt sich auf verschiedene P-Mengen, bis 1 mg P hinab, anwenden, und ihre Genauigkeit läßt sich durch keine andere P-Best.-Methode übertreffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 453—63. 22/11. [8/10.] Kopenhagen. Pharmak. Inst. d. Univ.) RONA.

C. H. Ketner, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasphosphatmehl nach der Methode von Grete.* Für die in der gewöhnlichen Weise hergestellten Lsgg. von Thomasphosphatmehl lieferte die direkte Titration nach GRETE mittels Ammoniummolybdat kein brauchbares Resultat. Daran wurde auch nichts geändert, wenn man vor der Titration das Calcium und die Kieselsäure entfernte. Löste man das Thomasphosphatmehl aber in starker H_2SO_4 auf, indem man 10 g feines Pulver mit 50 ccm konz. H_2SO_4 unter häufigem Umschütteln bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzte, verdünnte man auf 500 ccm, schüttelte und filtrierte nach 12 Stunden und neutralisierte 25 ccm des Filtrats mit Ammoniak, so erhielt man

bei der wie oben vorgenommenen Titration nach Zufügung von Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat und 15 ccm HNO_3, D. 1,2, ganz brauchbare Werte für den Phosphorgehalt des Thomasmehls. (Chemisch Weekblad **4**. 757—64. 16/11. 1907.) LEIMBACH.

Charles Robert Sanger u. **Otis Fisher Black**, *Quantitative Bestimmung von Arsen durch die Gutzeitsche Methode.* Die Vff. bestimmen das Arsen durch die Einw. der Wasserstoffverb. auf mit Quecksilberchlorid getränktes Papier nach dem Vorgange von THOMSON, der allerdings auf diese Weise überzeugende Bestst. nicht ausführen konnte. Man läßt das Gas an den Streifen entlang streichen. Für das Verf. ist WHATMANs Zeichenpapier sehr geeignet, das in 4 mm breite Streifen geschnitten wird. Diese werden bis zur Sättigung durch 5%ig. Lsg. von $HgCl_2$ gezogen und nach dem Trocknen in horizontaler Lage in 7 cm lange Streifen geschnitten. Für die Reduktion der Arsenverbb. empfehlen die Vff. Glasflaschen von 30 ccm Inhalt mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen für Trichterrohr und Ableitungsrohr. Letzteres enthält eine kugelige Erweiterung, gefüllt mit trockener Baumwolle, und ist in Form eines liegenden ⊐ geführt. Wichtig ist für alle zu vergleichende Proben, möglichst übereinstimmende Abmessungen zu benutzen. Zur Reduktion dient Zn und HCl (1 : 6 = 1,5-n.), die natürlich auf As-Gehalt zu prüfen sind. Die Flasche wird mit 3 g Zn und 15 ccm S. beschickt und das Gas über das in das Ende des Auslaßrohres ganz eingeführte Reagenspapier geteilt. Ist das Papier nach ca. 10 Min. unverändert geblieben, gibt man die zu untersuchende Fl. in das Entw.-Gefäß. Nach ca. 30 Min. ist das Maximum der Rk. erreicht, dann wird das Band mit einer Reihe mit bestimmten As-Menge gefärbten Bändern verglichen. Um diese Normalreihe zu gewinnen, benutzt man Lsgg. von 0,01 mg im ccm. Die Probestreifen werden in passenden Gläschen, die am Boden etwas P_2O_5 enthalten und gut verschlossen sind, aufbewahrt, da die Färbungen gegen Licht u. Feuchtigkeit empfindlich sind. Durch Behandlung mit kons. HCl oder NH_3 wird die Färbung intensiv. H_2S, Sb, Phosphite, Hypophosphite, freie HNO_2 dürfen nicht anwesend sein. Die Zn-Menge und die Körnung desselben muß immer die gleiche sein, das Volumen und die Konzentration der S. muß ebenfalls dieselbe sein. Die Baumwolle muß rein, trocken und in derselben Füllung in die Röhre gebracht werden. Sehr wichtig ist, daß das Reagenspapier mit Gas von gleichem Feuchtigkeitsgrade behandelt wird. Das Papier darf auch zuvor nicht feucht sein, und das Gas darf nicht getrocknet werden. Nach 10 oder 12 Proben muß die Baumwolle erneuert werden und dann wieder längere Zeit H_2 hindurchgeleitet werden. Die Genauigkeit der Methode beläuft sich auf 5—10%. Bei den analytischen Daten verweisen die Vff. noch auf die Identifizierung der Arsenfärbung mit $AuCl_3$, mit welchem das mit HCl zuvor behandelte Papier eine Purpurfärbung gibt, u. besprechen das Aussehen und Verhalten der Reagenspapiere in Ggw. von Wasserstoffverbb. des S, P und Sb. Bei Anwesenheit von Arseniaten empfiehlt sich die Aufstellung einer besonderen Reihe von Reagenspapieren durch Verwendung von Arsensäure oder bei Benutzung der gewöhnlichen nach Multiplikation mit 2—2,5 oder die Reduktion mit Cu und H_2SO_4 und Verjagen des H_2S. Die Empfindlichkeit der Methode hat eine Grenze bei 0,00008 g As_2O_3 u. ist daher der MARSHschen, selbst in späteren Modifikationen, beträchtlich überlegen. Auf ihre Verwendbarkeit zur Ermittlung von Sb sei hier nur hingewiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1115—23. 15/11. [1/3.] 1907. Boston.) MEUSSER.

Charles Robert Sanger und **Otis Fisher Black**, *Bestimmung von Arsen im Harn.* 200 ccm Harn werden auf ca. 35 ccm eingedampft u. aus einem Fraktionierkolben mit rechtwinklig nach unten gebogenem in einen Wasserkühler gehendem Rohr verbunden. Der Kühler endet durch ein zwischengeschaltetes Kugelrohr in

ein Kölbchen mit 25 ccm kons. HNO_3. Zum Destillieren werden in den Fraktionierkolben 100 ccm kons. HCl gegeben und in 30—40 Min. bis zur Hälfte überdestilliert. Das Dest. wird mit 25 ccm kons. HNO_3 eingedampft, der Rückstand von wenigen ccm mit 3—5 ccm H_2SO_4 und noch etwas HNO_3 versetzt und erhitzt, bis die H_2SO_4 farblos ist. Dann wird mit W. auf 25 ccm oder 25 g Gewicht mit einer Genauigkeit bis zur zweiten Stelle verd. Die Best. geschieht nach der MARSHschen Methode mit Abkühlung des Capillarrohres u. durch Vergleich mit Normalspiegeln oder nach dem im vorstehenden Referat beschriebenen Verf. Es lassen sich auf diese Weise Mengen von 0,01 mg As im Liter ermitteln. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 153—67 u. Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1123—27. 15/11. [1/3.] 1907. Boston.) MEUSSER.

L. Rosenthaler, *Versuche über eine titrimetrische Bestimmung des Magnesiums.* Wie Vf. (Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 596; C. **1906**. II. 1523) gezeigt hat, läßt sich Arsensäure jodometrisch bestimmen; jetzt versucht er, Bestst. von Metallen auszuführen, welche mit Arsensäure unl. Verbb. geben, indem er die zur Fällung derselben unverbrauchte Menge Arsensäure im Filtrat der unl. Verb. ermittelt. Zur Titration des Magnesiums verfährt er folgendermaßen: Nach Ausfällung des Mg im Meßkölbchen und überschüssiger Arseniatlsg. wird mit 10%ig. NH_3 zur Marke aufgefüllt, nach 3 Stdn., während deren öfters umgeschüttelt wird, abfiltriert und ein möglichst großer Teil des Filtrates eingedampft. Den mit W. aufgenommenen Rückstand gibt man in eine Stöpselflasche, spült mit Schwefelsäure (1 : 1) oder rauchender HCl nach, fügt kons. KJ-Lsg. hinzu und titriert nach $^1/_4$-stünd. Stehen mit Thiosulfat zurück. Jeder ccm der $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. ist = 0,001218 g Mg oder 0,002018 g MgO. Aus den zur Titration einer dem zugesetzten Volumen gleichen Menge Arseniatlsg. verbrauchten ccm Thiosulfat minus der zum Zurücktitrieren verbrauchten Menge Thiosulfat (Thiosulfatdifferenz) läßt sich der Mg-, bezw. MgO-Gehalt des Nd. berechnen. Die auf titrimetrischem und gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen zeigen gute Übereinstimmung. (Ztsch. f. anal. Ch. **46**. 714—16. Okt.-Nov. 1907. Straßburg i. E. Pharmazeut. Inst.) DITTRICH.

W. R. Bloor, *Tonanalyse. Eine Prüfung des nach der Verflüchtigung der abgeschiedenen Kieselsäure mit Fluß- und Schwefelsäure verbleibenden Rückstandes.* 1. Mitteilung. Es wird im allgemeinen angenommen, daß der Rückstand, der zurückbleibt, wenn nach dem üblichen Gang der Tonanalyse die abgeschiedene Kieselsäure mit HF und H_2SO_4 verflüchtigt wird, aus Eisen- und Aluminiumoxyd besteht. Vf. berichtet über Verss., aus denen hervorgeht, daß die abgeschiedene SO_2 bis zu gewissem Grade mit allen Hauptbestandteilen des Tons (Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO) verunreinigt ist. In den meisten Fällen ist die Menge der außer Fe_2O_3 und Al_2O_3 vorhandenen Substanzen so gering, daß sie, wenn nicht die äußerste Genauigkeit erforderlich ist, vernachlässigt werden kann. Die Versuchsergebnisse des Vfs. stehen im Widerspruch zu der Angabe von W. F. HILLEBRAND (U. S. Geolog. Survey Bull. **305**. 80), daß CaO und MgO nur selten einen Bestandteil des Rückstandes bildeten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1603—6. Nov. 1907. PULLMAN, Wash.) ALEXANDER.

Jaroslav Milbauer und **Wladimir Stanèk**, *Colorimetrische Studien über das Kupfer.* Fast alle colorimetrischen Methoden der Cu-Best. gründen sich auf die Intensität der Färbungen, welche man durch Zusatz von Ammoniak durch B. komplexer Cupraminionen erhält. Vff. haben Verss. angestellt, inwieweit diese Färbungen durch Zusatz von organischen und anorganischen Substanzen beeinflußt werden. Sie benutzten dazu ein KREISsches, mit LUMMER-BRODHUNschem Prisma versehenes Colorimeter von SCHMIDT und HAENSCH, welches auch sehr kleine

Mengen gefärbter Lagg. zu vergleichen gestattete. Aus den Verss. geht hervor, daß mit zunehmender Menge von zugesetztem Ammoniak wie von Ammoniumchlorid die Intensität der Cupraminfärbungen ab-, durch Zusatz von Ammoniumcarbonat aber zunimmt und bis um $^1/_3$ intensiver wird. Die Cu-Salze der Aminosäuren besitzen einen schwächeren Farbenton als Cupraminfärbungen von gleichem Cu-Gehalt. Substanzen, welche die Fällung des Kupfers in alkal. Lag. verhindern, wie Arsensäure, Citronensäure, Weinsäure usw., geben Lagg., deren Farbenton mit Cupraminsalzlagg. vergleichbar ist. Auch Cuprosalzlagg., deren Ton grün ist, wurden mit wss. Kupfersulfatlag. verglichen und erwiesen sich stärker gefärbt als diese. Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 644—56. Okt.-Nov. 1907. Prag. Chem. Lab. d. K. K. techn. Hochsch.) DITTRICH.

Jaroslav Milbauer, *Zwei analytische Bemerkungen.* a) Colorimetrische Vergleichung der Kupfer- und Nickelsalzlösungen. In gleicher Weise wie im vorst. Ref. verglich Vf. ammoniakalische Kupferlagg. mit ebensolchen Nickellagg. und fand, daß das Anion (Cl', SO_4'' oder NO_3') gar keinen Einfluß auf den Ton und die Intensität der Färbungen hat; ein Teil Cu als Ammoniumkomplexion hat gleiche Farbenintensität wie 18 Teile Ni in demselben Komplexion.

b) Prüfung der Praseo- und Neodymsalze in Borax- und Phosphorsalzperlen. Das Material dazu war vollkommen rein (von Prof. BRAUNER). Die Farbe der Borax- und auch der Phosphorsalzperlen ist:

	In der Oxydationsflamme		In der Reduktionsflamme	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Nd	farblos	farblos	farblos	in starker Sättigung amethystviolett
Pr	farblos	in starker Sättigung gelblichgrün	farblos	farblos, in starker Sättigung grün.

(Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 656—58. Okt.-Nov. 1907. Prag. Lab. f. analyt. Chemie der K.K. böhm. Techn. Hochschule.) DITTRICH.

R. Ehrenfeld, *Notiz zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts.* In ähnlicher, wenn auch etwas anderer Weise wie MOSER (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 223; C. **1907**. I. 1224) versuchte Vf., Wismut in Lsg. nach Ausfällung durch Zusatz abgemessener Mengen von überschüssiger Natriumphosphatlsg. zu bestimmen, indem er das nicht verbrauchte Phosphat titrierte, ohne daß es ihm jedoch gelang, stimmende Zahlen zu erhalten. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 710—11. Okt.-Nov. 1907. Brünn. K.K. Techn. Hochschule. Lab. von Prof. J. HABERMANN.) DITTRICH.

J. Livingston R. Morgan und **John E. Mc Whorter**, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd in atmosphärischer Luft.* Alle brauchbaren Methoden zur *Best. von Kohlenoxyd* beruhen auf der Rk. $J_2O_5 + 5CO = J_2 + 5CO_2$. Bei der Analyse der komprimierten Luft der East River Pennsylvaniatunnel gab die von KINNICUT und SANFORD (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 14; C. **1900**. I. 627) angegebene Methode befriedigende Resultate. Anfangs bot der Umstand Schwierigkeiten, daß sich das Jodpentoxyd beständig und scheinbar spontan zersetzte. Es zeigte sich, daß diese Zerss. durch das als Schmiermittel für die Glasschliffe des U-Rohres benutzte Lanolin veranlaßt wurden. Sie können dadurch vermieden werden, daß man keine Glasstopfen anwendet, sondern die Enden des J_2O_5-Rohres nach dem Füllen zuschmilzt. Die KINNICUT-SANFORDsche Methode, bei der das freie

Jod mit $^1/_{1000}$-n. Thiosulfatlsg. titriert wird, haben Vff. in der folgenden Weise modifiziert: Das aus dem KJ-Rohr austretende CO_2 wird durch ein langes (24: 2,5 ccm) Reagensrohr geleitet, das 50 ccm $Ba(OH)_2$-Lsg., wie sie zur Best. von CO_2 in der Luft nach HESSE benutzt wird, enthält. Die absorbierte Menge CO_2 wird durch Titration mit Oxalsäurelsg. (1,12650 g krystallisierter S. im Liter) gegen Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Dadurch, daß das von der KJ-Lsg. absorbierte Jod mit $^1/_{1000}$-n. Thiosulfat titriert wird, kann das Ergebnis desselben Vers. kontrolliert werden. Bringt man vor dem J_2O_5-Rohr ein anderes $Ba(OH)_2$-Rohr an, so kann man sowohl die freie CO_2, als auch die durch das freie CO gebildete CO_2 in einer Operation durch zwei Titrationen mit demselben Reagens bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1589—92. Nov. [Sept.] 1907. HAVEMEYER Laboratories of Columbia Univ., Lab. of Phys. Chem.) ALEXANDER.

F. W. Graeger, *Die Clergetformel.* An der Hand von Beispielen weist Vf. nach, daß bei der Clergetbest. zwei Fehler gemacht werden. Die direkte Polarisation durch Anwendung des Klärmittels ist zu niedrig, und die invertierte Polarisation durch zu wenig verwendete HCl ist zu hoch. Hier gibt die saure ANDRLÍKsche Polarisation keine Unterschiede. Vf. hält die Anwendung der ANDRLÍK-STANĚKschen sauren Polarisation auf gewöhnliche Melassen und Osmosewässer zurzeit am geeignetsten. Aus dem ganz anderen Verhalten der gewöhnlichen *Melassen* und *Osmosewässer* gegenüber den raffinosehaltigen Melassen kann man schließen, daß bei letzteren wirklich Aminosäuren und keine Raffinose vorhanden sind. Auch ist wieder die Konstante von 132,66 bei 20° zu verwenden, denn die Konstante 133,57 gilt nur für Raffinose. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 57—74. November 1907. Prag. Lab. GRAEGER u. WILLIGK.) BRAHM.

Paul Lehmann und **Hermann Stadlinger**, *Zur Kritik der Honigprüfungsmethoden von Oscar Haenle.* Vff. besprechen die Ausführungen FIEHES (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 299; C. **1907**. II. 1273), die sie als nicht geeignet, ihre Einwendungen gegen die HAENLEschen Untersuchungsverff. zu entkräften, bezeichnen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 643—51. 15/11. 1907. Erlangen.) RÜHLE.

R. Lezé, *Bestimmung des Fettes in der entrahmten Milch.* Das Verf. besteht in einem nochmaligen Entrahmen der betreffenden Milch bei ca. 40° nach Zusatz von 20 ccm ammoniakalischer Natronlauge pro l. Zur Herst. der letzteren löst man 20 g NaOH in 150—180 ccm Ammoniakflüssigkeit u. füllt auf 250 ccm auf. Man versetzt 3 l der entrahmten Milch mit 60 ccm der ammoniakalischen Natronlauge und beschickt mit der 40° w. Fl. sehr langsam einen kleinen, etwa 300 ccm fassenden Entrahmer, Modell „Couronne Mignon". Nachdem 1 l der Fl. den Apparat passiert hat, ist die Entrahmung eine regelmäßige; man sammelt alsdann den Rahm von 1 l der Fl. und analysiert ihn nach einer der üblichen Methoden. Die Entrahmung ist eine vollständige; das Serum enthält nur noch unwesentliche Spuren von Fett. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 817—18. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

H. Schoorl und **Fred. Con**, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Milchserums und ihren Wert für die Beurteilung der Kuhmilch.* Das von REINSCH und LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **3**. 521; C. **1900**. II. 693) angegebene Verf. zur Darst. des Milchserums durch freiwillige Gerinnung hat den grundsätzlichen Fehler, eine nicht kontrollierbare Änderung an den nichtfetten Milchbestandteilen hervorzurufen, und vielleicht liegt hierin der Grund, daß die nach diesem Verf. erzielten Werte für die D. des Serums bei verschiedenen Milch-

proben um nahezu 10% schwanken. Deshalb geben Vff. auf Grund ihrer Verss. dem Verf. durch Gerinnung mittels Essigsäure entgegen BIALON (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 363; C. 1905. II. 792) den Vorzug und verfahren hierbei wie folgt: 100 ccm Milch werden mit 2 ccm 20%ig. Essigsäure, D. 1,027—1,030, gemischt und 2—5 Minuten lang im Wasserbade auf 70—75° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird durch Papier filtriert; die ersten 10 ccm werden beseitigt und die D. des opalisierenden Filtrats bei 15°, bezogen auf W. von 15°, bestimmt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 637—43. 15/11. [Juli] 1907. Amsterdam. Pharm.-chem. Lab. der Univ.) RÜHLE.

Otto Sachs, *Beitrag zur Analyse von Kernseifen mit besonderer Berücksichtigung des Verhältnisses von gebundenem Natriumoxyd zu Fettsäurehydrat.* Bereits das bei der chemisch-technischen Unters. von Seife festgestellte Verhältnis von gebundenen Na_2O : Fettsäurehydraten, das Vf. als Ratiozahl bezeichnet, läßt einen Einblick in die Zus. des Fettsäuregemisches einer Seife zu, über deren genauere Erforschung Vf. bereits berichtet hat (Seifensieder-Ztg. 34. 893; C. 1907. II. 1463). Eine sachgemäß bereitete Kernseife enthält neben 29—30,5% W. gewöhnlich 63,5% Fettsäurehydrate; sind im Ansatze Kern- und Leimfette zu gleichen Teilen vorhanden, so wird die VZ. 220 und das Mol.-Gew. der Fettsäuren 254,6 sein, aus welchen Werten sich ein Gehalt von 7,72% an gebundenem Na_2O und eine Ratiozahl von 1:8,22 berechnet. Für reine Kernfette (VZ. 190; Mol.-Gew. 294,7) stellt sich die Ratiozahl auf 1:9,52 und für reine Leimfette (VZ. 250; Mol.-Gew. 224) auf 1:7,23. Harzsäuren verhalten sich wie Kernfette. Vf. gibt eine Tabelle, aus der das einer jeweils gefundenen Ratiozahl entsprechende Verhältnis von Kern- u. Leimfetten zu entnehmen ist. (Seifensieder-Ztg. 34. 1146—47. 27/11. [30/7.] 1907.) RÜHLE.

Ed. Graefe, *Zur Prüfung der Handelsstearine, soweit sie zur Herstellung von Kompositionskerzen dienen.* Veranlaßt durch das abnorme Verhalten eines im F., Farbe, Jodzahl, Geruch allen billigen Bedingungen entsprechenden Stearins beim Brennen mit 5% Paraffin, untersuchte Vf. 5 verschiedene Handelsstearine u. stellte fest: 1. Daß man ein ölsäurereiches Stearin nicht nur wegen der Beeinträchtigung von Farbe, Geruch u. Haltbarkeit der Kompositionskerzen beim Lagern verwerfen soll, sondern auch wegen der verminderten Stabilität der daraus erzeugten Kerzen. Für den Leuchtwert der Kerzen scheint der Ölsäuregehalt von keinem Einfluß zu sein. 2. Im hohen Maße zeigte sich das Brennen der Kerzen durch einen wenn auch sehr geringen Kalkgehalt (0,003% machten sich noch störend bemerkbar) des Stearins ungünstig beeinflußt. Dieser Kalkgehalt scheint auch die Lichtausbeute aus den Kerzen zu beeinträchtigen. (Seifensieder-Ztg. 34. 1054—56. 6/11. 1107—8. 13/11. 1128—29. 20/11. [19/8.] 1907. Weban.) HEIDUSCHKA.

P. B. Hawk, *Über das Digerieren von Harn bei der Bestimmung von Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.* Vf. hat vergleichende Verss. unter Anwendung der folgenden 3 Modifikationen ausgeführt: 1. 5 ccm Harn wurden mit 20 ccm konz. H_2SO_4 im Kjeldahlkolben nach Zusatz von 0,2 g gepulvertem $CuSO_4$ bis zur vollkommenen Zers. gekocht u. die Dest. in der üblichen Weise ausgeführt. — 2. Es wurde wie bei 1. verfahren, aber an Stelle von $CuSO_4$ 0,2, 0,5 oder 0,7 g Hg verwendet u. vor der Dest. zugleich mit dem konz. Alkali K_2S zugesetzt. — 3. Nachdem die H_2SO_4 den Kp. erreicht hatte, wurde etwas abkühlen gelassen und 5 g K_2SO_4 zugesetzt.

Methode 1. gibt ebenso befriedigende Resultate, wie die beiden anderen Methoden, ist aber den beiden anderen vorzuziehen, weil sie eine kleinere Menge von

Reagensien erfordert. Bei jeder der drei Methoden ist der Digestionsprozeß, wenn ein gut funktionierender Bunsenbrenner benutzt wird, in 30 Minuten beendigt, doch ist es vorteilhaft, wenn die Zeit es zuläßt, etwas länger zu digerieren. Werden mehr als 0,2 g $CuSO_4$ angewendet, so fallen die N-Werte etwas zu niedrig aus, doch ist es gleichgültig, ob die 0,2 g $CuSO_4$ als Pulver oder als Lsg. zugesetzt werden. Bei keiner der drei Modifikationen darf die Digestionsdauer kürzer sein, als 30 Minuten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1634—37. Nov. 1907. Univ. of Pennsylvania, Lab. of Physiolog. Chem. of the Dep. of Medicine.) ALEXANDER.

Edward Gudeman, *Löslichkeiten und Extraktionswerte von Farbstoffen für Nahrungsmittel.* Vf. berichtet über eingehende Verss. zur Best. der Löslichkeit u. der Extraktionswerte von verschiedenen vegetabilischen Farbstoffen und von Teerfarbstoffen, die zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt zu werden pflegen. Aus den Ergebnissen dieser Verss. geht hervor, daß die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Farbstoffe oder die Art, wie sie durch verschiedene Lösungsmittel unter wechselnden Bedingungen aus neutralen, sauren oder alkal. Lsgg. extrahiert werden, keinen Schluß auf die Klasse zulassen, zu der die betreffenden Farbstoffe gehören. Die Differenzen der Löslichkeitsverhältnisse oder der Extraktionswerte von vegetabilischen Farbstoffen und von Teerfarbstoffen sind weder größer, noch kleiner, als die Differenzen bei den zu der gleichen Klasse gehörenden Farbstoffen.

Auch über die Farbkraft wurden vergleichende Verss. ausgeführt. Nur eine sehr kleine Anzahl vegetabilischer Farbstoffe hat eine Farbkraft, die $^1/_4$ so groß ist, wie die gleich getönter Teerfarbstoffe, bei den meisten vegetabilischen Farbstoffen beträgt sie aber nur $^1/_{10}$ oder weniger von der Farbkraft gleich getönter Teerfarbstoffe.

Betreffs der Einzelheiten sei auf die Tabellen des Originals verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1629—34. Nov. 1907. Chicago.) ALEXANDER.

W. Van Rijn, *Etwas über das Auffinden und die quantitative Bestimmung von Morphin in Leichenteilen.* Vf. hat ein Kaninchen mit salzsaurem Morphin vergiftet. In der geringen Menge Urin, die beim Beginn der Lähmungserscheinungen abging, fand sich kein Morphin. Die Unters. des Urins aber, der sich in dem nach 6 Stunden getöteten Tier vorfand, zusammen mit der Unters. anderer Leichenteile zeigte, daß für den Nachweis von Morphinvergiftungen die Unters. des Urins am sichersten zum Ziel führt. Von insgesamt wieder aufgefundenen 127,4 mg Morphin enthielt der Magen mit Inhalt 31,5 mg, der Darm 14,6 mg, die ganze Leber 8 mg, die beiden Nieren 1 mg, das Blut 2 mg, der Urin 70,3 mg. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1353—56. 16/11. [14/10.] 1907. Rotterdam.) LEIMBACH.

Fritz Roser, *Die neue internationale Gerbstoffanalyse und kurze Mitteilungen über Gerbstoffextrakte.* (Vortrag, gehalten in der Versammlung des Württembergischen Gerber-Vereins in Metzingen am 29./9. 1907.) Vf. bespricht die Gründe, die zum Aufgeben des alten Hautpulverfilterverf. u. zur Annahme des Schüttelverf. bei der Gerbstoffunters. geführt haben, dessen Vorteile in einer größeren Gleichmäßigkeit der Ergebnisse zum Ausdruck kommen. Hieran schließen sich Mitteilungen über die Verwendung von Gerbstoffextrakten, deren Darst. und Wrkg. bei der Gerbung. (Deutsche Gerberzeitung **1907**. Nr. 240—42; Collegium **1907**. 397—400. 9/11. 402—4. 16/11. 1907. C. F. ROSER, Stuttgart-Feuerbach.) RÜHLE.

Rowland A. Earp, *Über die direkte Bestimmung der in Äscher- und Gerbebrühen gelösten Hautsubstanz.* Zur schnellen Best. gel. kolloidaler Hautsubstanz fällt Vf. (vgl. Collegium **1905**. 247 u. **1907**. 175; C. **1905**. II. 997 u. **1907**. II. 102)

schwache Gerbbrühen mit Pb-Acetat und Äscherbrühen mit Cr-Alaun, wäscht die entstandenen kolloidalen Ndd. andauernd aus und bestimmt ihren N-Gehalt. Der Unterschied zwischen diesem Gehalte an in kolloidaler Form vorhandenem N und dem Gesamt-N-Gehalte der Brühe gibt ein Maß für die durch Zers. der Hautsubstanz entstandenen l., N-haltigen Verbb. (Collegium **1907**. 412—14. 23/11. [11/11.] 1907. London.) RÜHLE.

Karl Kobert, *Ein Beitrag zur Phloroglucin-Salzsäurereaktion*. Vf. untersuchte eine Reihe von *ätherischen Ölen* in bezug auf ihre Fähigkeit, mit Phloroglucin-Salzsäure (1 Tl. Phloroglucin in 10 Tln. A. gelöst, davon 1 ccm mit 9 ccm konz. HCl versetzt), Färbungen zu geben und fand, daß alle diejenigen Körper Rotfärbungen liefern, welche Allyl-, bezw. substituierte Allylgruppen enthalten. Umgekehrt schließt er auch, daß in Körpern von unbekannter Konstitution, welche mit Phloroglucin-Salzsäure Rotfärbungen geben, wie Fenchon und Thujon, Allylgruppen vorhanden sein müssen. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 711—14. Okt.-Nov. 1907. Rostock i/M. Inst. f. Pharmakologie u. physiolog. Chemie.) DITTRICH.

Carlo Grimaldi, *Farbenreaktionen der Harzessenz (Pinolin)*. Pinolin u. dessen leichter flüchtiger (Kp. 170°) Bestandteil (Terpentinessenz) gehen mit Sn und konz. HCl im sd. Wasserbade eine smaragdgrüne und mit dem HALPHENschen Reagens für Harzessenz (Journ. Pharm. et Chim. **1902**. 478; C. **1903**. I. 202 u. 539) eine gelbe Färbung, die bald in Grün umschlägt. Terpentinöl, Kienöl, Campheröl, Mineralöle etc. geben hierbei andere Färbungen. Aus Gemischen hiermit ist die Harzessenz durch gebrochene Dest. zuvor abzuscheiden. Vf. beschreibt einen App. zur Ausführung der HALPHENschen Rk. (Chem.-Ztg. **31**. 1145—46. Verona. Chem. Lab. der Zollverwaltung.) RÜHLE.

Th. Budde, *Über die Wertbestimmung des vulkanisierten Kautschuks*. Vf. hat früher (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militärsanitätswesens **1905**. Heft 29; C. **1905**. II. 172) eine Methode zur Best. von Kautschuk in Prodd. angegeben, die das Kautschukmolekül unverändert enthalten. Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Tetrabromkautschuks in CCl_4. In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. nach theoretischen Betrachtungen über die Vulkanisation u. die Schwierigkeiten bei der Best. des vulkanisierten Kautschuks die folgende Methode zur *Best. des Reinkautschuks in kalt vulkanisierten, keine Schwermetalle enthaltenden Kautschukprodd.*

Das Verf. zerfällt in zwei verschiedene Teile. 1. Man läßt Brom mit einem Überträger auf den gequollenen Kautschuk einwirken und erhält dadurch einen Körper, in dem sämtliche noch freien (bei der Vulkanisation nicht gesättigten) doppelten Kohlenstoffbindungen durch Brom aufgehoben sind. 2. In dem so erhaltenen Bromschwefelkautschuk wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und aus ihm der Kautschukgehalt berechnet. Die Frage, ob das vulkanisierte Prod. eine Mischung von Reinkautschuk mit $C_{10}H_{16}S_2$ ist, oder ob es eine Verb. $(C_{10}H_{16})_XS_2$ darstellt, ist ohne Bedeutung. Im ersteren Falle würde nur der Reinkautschuk Brom aufnehmen, im zweiten würde aber dieselbe Menge Brom gebunden werden, da im gleichen Gewicht die gleiche Anzahl doppelter Bindungen vorhanden sein muß. Auch ist es gleichgültig, wieviel Gruppen $C_{10}H_{16}$ sich zu einem Molekül vereinigt haben, da die doppelten Bindungen an der Polymerisation nicht teilnehmen. 320 g Brom zeigen immer 136 g Reinkautschuk an. 0,1—0,15 g der fein zerschnittenen Kautschukprobe (bei kautschukarmen Proben entsprechend mehr) werden mit 50 ccm CCl_4 übergossen u. 24 Stdn. stehen gelassen. Der gequollene Kautschuk wird mit 50 ccm Bromierungsfl. (1000 ccm CCl_4, 6 ccm Brom und 1 g Jod) versetzt

und 6 Stdn. lang unter zeitweisem Rühren stehen gelassen. Dann wird das halbe Volumen absol. A. zugegeben und nach kurzem Stehen die klare Fl. durch ein bei 50—60° getrocknetes und gewogenes Filter mit der Vorsicht abfiltriert, daß Teile des Bromschwefelkautschuks nicht mit aufs Filter gelangen. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus 2 Tln. CCl_4 und 1 Tl. A. mit Hilfe eines Glasstabes ausgedrückt und die Flüssigkeit durch dasselbe Filter gegossen. Bei kautschukarmen Mischungen könnte der Rückstand ohne weitere Behandlung getrocknet werden. Bei gehaltreichen Proben gelingt es auf diese Weise jedoch nicht, aus dem Inneren des Bromschwefelkautschuks die letzten Reste des überschüssig zugesetzten Broms zu entfernen. Der ganze im Rundkolben befindliche Nd. wird deshalb mit 30 ccm CS_2 übergossen und nach 24stdg. Stehen mit 50 ccm Petroläther vermischt. Der Petroläther hat die Eigenschaft, den im CS_2 gequollenen und zum Teil gel. Bromschwefelkautschuk, wie A., in eine beständige u. unl. Form überzuführen u. leicht zu durchdringen. Das überschüssige Brom wird durch diese Behandlung sicher entfernt, während A. allein die äußere Schicht des Bromschwefelkautschuks vollkommen undurchlässig macht und den letzten Brommengen den Austritt verwehrt. Die CS_2-Bzn.-Lsg. wird durch das vorher benutzte Filter gegossen u. mit A. nachgespült. Das Filter wird mit den geringen Teilchen Bromschwefelkautschuk, die mit übergerissen sind, bei 50—60° getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation mit 0,298 (456 : 136 = 1 : x) erhält man die dem Filterinhalt entsprechende Menge Reinkautschuk. In dem im Kolben zurückbleibenden Teil wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und durch Multiplikation des Bromgehaltes mit 0,425 (320 : 136 = 1 : x) der Reinkautschuk berechnet. Beide Zahlen zusammen geben den Reinkautschukgehalt der untersuchten Probe.

Zur maßanalytischen Brombest. wird der Rückstand im Kolben mit 25 ccm $^1/_5$-n. $AgNO_3$-Lsg. übergossen, mit einem Trichter überdeckt und vorsichtig 10 ccm rauchende, halogenfreie HNO_3 hinzugefügt. Nachdem die erste lebhafte Stickoxydgasentw. vorüber ist, wird auf einem Asbestdrahtnetz über kleiner Flamme erhitzt und die Fl. in leichtem Sieden erhalten. Der Bromschwefelkautschuk wird dabei zu einer farblosen Fl. oxydiert, u. Bromsilber scheidet sich aus. Wenn aller Bromschwefelkautschuk verschwunden ist, wird der Rückstand (ca. 5 ccm) mit destilliertem W. verd., und nach Zusatz von 1 ccm Ferriammoniumsulfatlsg. das überschüssige $AgNO_3$ nach VOLHARD mit $^1/_5$-n. Rhodanammoniumlsg. zurücktitriert. 320 Teile aufgenommenes Br entsprechen 136 Tln. $C_{10}H_{16}$.

Durch besondere Verss. hat Vf. festgestellt, daß die Fehlerquelle, die durch das bei der Kaltvulkanisation an den Kautschuk gebundene Chlor entsteht, bei Dauerwaren so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann, und daß auch Faktisse, Harze, Mineralöle, fette Öle etc. keine Veranlassung zu Fehlern geben, weil die entstehenden Bromierungsprodd. in dem zugefügten A. l. sind. (Gummi-Ztg. Dresden 21. 1205—8..) ALEXANDER.

S. Axelrod, *Methode zur direkten Bestimmung des Kautschukgehaltes in vulkanisierten Kautschukmischungen.* Vf. empfiehlt die folgende auf der Darst. von Tetrabromiden beruhende Methode, die den Vorteil bietet, daß die Probe weder mit Aceton, noch mit alkoh. Alkali behandelt zu werden braucht, da Harz, Öle, Teere, Faktis die Best. nicht beeinflussen.

1 g der vulkanisierten Weichkautschukprobe wird mit 100 ccm abdestilliertem Petroleum (Kp. bis 300°) im Ölbade unter Rückflußkühlung gekocht, bis Lsg. erfolgt ist. Dies erfordert durchschnittlich 2 Stdn., bei Proben mit höherem Vulkanisationskoeffizienten etwas längere Zeit. Die abgekühlte Lsg. wird gut aufgeschüttelt und 10 ccm (= 0,1 g des Ausgangsmaterials) in ein 300 ccm-Becherglas abpipettiert. Dann werden 50 ccm der BUDDEschen Bromlsg. (vgl. das vorstehende Ref.) und

nach 3—4-stdg. Stehen 100—150 ccm 96%ig. A. unter Umrühren hinzugefügt, wobei die Fl. eine strohgelbe Färbung annimmt. Nach dem völligen Absetzen wird der Nd. auf einem bei 60° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit A. + CCl_4 (1 : 1), dann mit A. völlig ausgewaschen, bei 60° getrocknet und gewogen. Das gewogene Bromid wird verascht und die Asche vom Gewicht des Bromids abgezogen. Aus dem gefundenen Bromid wird der Gehalt an reiner Kautschuksubstanz durch Multiplikation mit dem Faktor 314 berechnet. Im Bromid scheint der gesamte, an Kautschuk gebundene Schwefel enthalten zu sein. Es kann deshalb auch zur Best. des Vulkanisationskoeffizienten benutzt werden.

Das Bromid des vulkanisierten Kautschuks unterscheidet sich mit steigendem Schwefelgehalte immer mehr von den Tetrabromiden des Rohkautschuks. Während letztere in CS_2 völlig l. sind, hinterlassen die S-haltigen Bromide bei der Behandlung mit CS_2 einen kleinen, nur aufgequollenen Rückstand. Ebenso verhalten sie sich gegen h. Anilin und k. Pyridin. In wss. oder alkoh. Alkali sind sie unl. Die anderen Lösungsmittel für Rohkautschuk lösen die S-haltigen Bromide überhaupt nicht, einige bringen sie zur Quellung. Organische oder Mineralsäuren wirken nicht ein.

In einer Nachschrift weist Vf. darauf hin, daß es empfehlenswert wäre, wenn die Behörden bei ihren Lieferungsbedingungen die Menge der reinen Kautschuksubstanz, nicht aber die des Kautschuks vorschreiben würden. (Gummi-Ztg. Dresden **31**. 1229—31. 1907.) ALEXANDER.

J. B. Höhn, *Untersuchungen einiger Handelsfaktisse in ihrem Zusammenhange mit Kautschuk*. Vf. kritisiert die Veröffentlichung von DINGLINGER (Chem.-Ztg. **31**. 736; C. **1907**. II. 1194) und wendet sich besonders gegen die Behauptungen DINGLINGERs, daß Faktisse allgemein freien Schwefel und freies Öl enthielten, und daß nichtschwimmende Faktisse aus geringerwertigen Ölen hergestellt würden als schwimmende und darum mehr freien Schwefel enthielten. (Gummi-Ztg. Dresden **21**. 1259. 1907.) ALEXANDER.

Charles D. Howard, *Die Analyse von Gefrorenem (Ice Cream)*. Fett muß sofort bestimmt werden, nachdem die Probe geschmolzen ist, und zwar nach folgender Modifikation der LEACHschen Methode. In einer BABCOCKschen Rahmflasche werden 18 g der Probe mit 3 ccm Chlf. und so viel W. versetzt, daß die Flasche $^3/_4$ gefüllt ist. Nach dem Umschütteln setzt man ca. 10 ccm FEHLINGscher Kupfersulfatlsg. hinzu und zentrifugiert 3 Minuten lang. Alles Fett befindet sich dann in der unteren Chloroformschicht. Bei Ggw. beträchtlicher Mengen Traganth oder Gelatine bleibt die überstehende Fl. trübe. Man setzt dann 2—3 ccm $^1/_{10}$-n. Alkalis hinzu, worauf der Gummi durch das gebildete $Cu(OH)_2$ vollkommen gefällt wird. Die überstehende Fl. wird nun durch ein enges Glasrohr abgesaugt, die Chloroformschicht einmal gewaschen und das Chlf. mit Wasserdampf abgeblasen, den man durch ein enges Rohr einführt. Da die gefällten Eiweißstoffe das Chlf. sehr energisch zurückhalten, kann dieses auf dem Wasserbade nicht vollkommen entfernt werden. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand auf 17,5 ccm verd. und weiter in der üblichen Weise verfahren.

Chemische Konservierungsmittel. Zum Nachweis von *Borax* werden 5 ccm des abgeschiedenen Serums in einer Porzellanschale mit 10%ig. HCl deutlich sauer gemacht und mit 5 Tropfen Curcumalsg. eingedampft. *Formaldehyd* kann nur bei Anwendung der Destillationsmethode sicher nachgewiesen werden. Als Füll- und „mechanische Konservierungsmittel" kommen nach älteren Vorschriften Maisstärke und Eier in Betracht. Erstere ist leicht nachweisbar, letztere sind an der gelben Farbe des Serums zu erkennen, das sich beim Stehen

der Probe unten abscheidet. Neuerdings werden zahlreiche, ihrer Zus. nach geheim gehaltene Präparate angewendet, die hauptsächlich aus Traganth und Gelatine bestehen. Auch käufliches Casein wird zuweilen benutzt. Methoden zum Nachweis dieser Substanzen sind auf dem erhöhten Gehalt an Eiweißstoffen gegründet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1622—26. Nov. 1907. New-Hampshire Lab. of Hygiene.) ALEXANDER.

Eug. Collin, *Über die mikroskopische Untersuchung der Papiere.* Vf. beschreibt die mkr. Papierprüfung, insbesondere das mkr. Bild der aus den verschiedenen Stoffen, wie Lumpen, Baumwolle, Hanf, Flachs, Ramie, Jute, Stroh, Holzschliff etc., hergestellten Papiermasse. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 433—43. 16/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

R. W. Vicarey, *Akkumulatoren und ihre Elektrolyten.* Vf. beabsichtigt, in einer Reihe von Aufsätzen über das genannte Thema zu berichten. — In einer Tabelle wird veranschaulicht, daß, infolge der großen gewerblichen Konkurrenz auf diesem Gebiete, heute von den Fabriken die leistungsfähigsten Sammler zu einem möglichst geringen Preise erzeugt werden. Überall zeigt sich eine merkwürdige Übereinstimmung in bezug auf Elementgewicht für eine gegebene Kapazität, auf Plattenanzahl pro Element für eine gegebene Leistung wie auf spezifizierte Kapazität zu einem gegebenen Preis. — Vf. führt aus eigener Beobachtung Gründe an für die Erfahrung, daß in der Fabrikation, selbst in neuen Werken, häufig nach einiger Zeit Schwierigkeiten sich bemerkbar machen. Abgesehen von minderwertigem Rohmaterial u. unreinen Chemikalien, kommen verschiedene, besonders aufgezählte Zufälle in Betracht.

Eine wichtige Rolle bei der Anwendung der *Akkumulatoren* spielt der *Stickstoff*. Obwohl noch nicht genau feststeht, in welchem Maße NH_3 den Akkumulator angreift, ist doch so viel sicher, daß N, mit O oder H verbunden, stets nachteilig wirkt. Vielfach werden HNO_3, Nitrate sowie Stickstoffdioxyd zur Vorbehandlung der Platten verwandt, und der N verbleibt in Form seiner Verbb. auf der Platte. Es scheint, als ob der N einer wiederholten und unbeschränkten Oxydation u. Reduktion fähig ist. Elektrolysiert man Nitrate, bezw. HNO_3 in verd. H_2SO_4 unter gewissen Bedingungen, so kann man den gesamten N zu NH_3 reduzieren $[(NH_4)_2SO_4]$; andererseits läßt sich der Versuch so abändern, daß B. von Nitrit, bezw. HNO_3 eintritt. Beide N-Verbb. haben ihre charakteristischen Merkmale; das NH_3 erscheint auf der negativen, HNO_3 oder Nitrate auf der positiven Platte. Das NH_3 äußert seine Wrkg. am auffallendsten in dem beträchtlichen Verlust an ursprünglicher Kapazität bei den Negativen, während bei den Nitraten ein übermäßiges, von nachteiligen Folgen begleitetes, Anwachsen der Positive eintritt. Trotz dieser Nachteile ist die Verwendung der N-Verbb. kaum zu umgehen; sie befördern den Oxydationsprozeß der Superoxydplatten, verleihen denselben eine tiefe, reiche Färbung und bewirken Ersparnis in der Herst. — Die von DESMOND FITZGERALD beschriebene Methode zur Entfernung aller N-Verunreinigungen mittels $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. verläuft nach der Gleichung:

$$N_2O_3 + (NH_4)_2SO_4 = H_2SO_4 + 3H_2O + 4N, \text{ bezw.}$$
$$2HNO_3 + 2(NH_4)_2SO_4 = 2H_2SO_4 + 7H_2O + 6N.$$

Diese, vom chemischen Standpunkt aus, vollkommen richtige Methode stößt jedoch in ihrer praktischen Anwendung auf Schwierigkeiten. (Elektrochem. Ztschr. **14**. 157—61. Nov. 1907.) JOST.

C. Widmaier, *Zur Abwässerreinigungsfrage.* Zur Reinigung von *Brauereiabwässern* hat sich eine *biologische Anlage* mit reichlicher Lüftung u. vorangehender Verfaulung des W. gut bewährt. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 662—64. 30 11. 1907. Möhringen.) MEISENHEIMER.

F. T. Havard, *Die Antimonindustrie in Europa.* Die bedeutende Preissteigerung des Metalls, auf die übrigens bereits der Sturz gefolgt ist, wird mit der Bevorzugung der Antimonfarben und vielseitigerer Verwendung des Metalls erklärt, der Wertberechnungsmodus, die in den Handel kommenden Erzgattungen und die gebräuchlichen Schmelzmethoden werden kurz beschrieben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 557—59. 16/11. 1907. Copiapo, Chile.) ETZOLD.

Karl Millberg, *Abröstung und Extraktion von kupferhaltigen Kiesabbränden ohne chlorierende Röstung.* Bei früheren Verss. (Chem.-Ztg. **30**. 511; C. **1906**. II. 75) hat Vf. nur gut geröstete Abbrände berücksichtigt, in denen die Hauptmenge des Cu in säurelöslicher Form vorhanden ist. Schlecht gebrannte Pyrite können entstehen durch ungenügendes Rösten infolge mangelnden Luftzutritts bei richtiger Temperatur (550—600°), oder bei zu hohen Rösttemperaturen. Im ersteren Falle sind noch CuS, Cu_2S u. Cu_2O vorhanden, die in verd. H_2SO_4 unl. sind, im anderen Falle sind Cu_2S und Cu_2O geschmolzen, teilweise unter gegenseitiger Reduktion zu Cu, und erschweren hierdurch ihre weitere Oxydation. Bei den Abbränden der ersteren Art genügt es fast stets, das Auslaugen nach Zusatz von $Fe_2(SO_4)_3$ vorzunehmen, um 95% und mehr Cu in Lsg. zu bringen. Es können aber auch diese Abbrände mit der erforderlichen Menge H_2SO_4 versetzt und nach einiger Zeit im Röstofen selbst oder in einer Muffel auf 450—500° erhitzt werden, wobei das entstandene $Fe_2(SO_4)_3$ die genannten unl. Cu-Verbb. weiter oxydiert, so daß ein Zusatz von $Fe_2(SO_4)_3$ beim späteren Auslaugen mit H_2SO_4 unnötig wird. Die Trennung der erhaltenen $CuSO_4$-Lauge von anderen Metallen ist bereits früher (l. c.) erörtert worden. (Chem.-Ztg. **31**. 1143—45. 16/11. 1907. Wiesbaden-Paris. Lab. von E. HARTMANN u. F. BENKER.) RÜHLE.

Josef v. Ehrenwerth, *Zur einheitlichen Bezeichnung von Eisen und Stahl.* In dem Vortrag über Einführung einheitlicher Bezeichnungen für Eisen und Stahl stellt Vf. folgende Grundsätze auf: 1. In Fachwelt und Laienpublikum eingelebte Bezeichnungen sollen beibehalten, aber auf die Erzeugnisse mit den wirklich charakteristischen Eigenschaften beschränkt werden. Hierher gehört das Wort Stahl, bei dem man durch Vorsetzen eines Wortes noch ausdrückt, ob die Härte durch Härten, C oder ein anderes Metall erzielt ist. — 2. Die Bezeichnungen sollen möglichst bestimmt sein und je nachdem Darst., charakteristische Eigenschaften, Form, Verwendung scharf ausdrücken. — 3. Wo ähnliche Prodd. durch verschiedene Prozesse dargestellt werden, sollen unzweideutige Gruppenbezeichnungen eingeführt werden (Flußstahl und -eisen, Schweißstahl u. -eisen, oder, wie Vf. lieber möchte, Flußmetall und Schweißmetall). — 4. Prodd., die nicht für den Gebrauch fertig sind, solche, die von unerwünschten Elementen rein sind, u. solche, die gebrauchsfertig sind, sollen durch Vorsetzen von Roh-, bezw. Rein-, bezw. Gebrauchs .... bezeichnet werden. Von diesen Grundsätzen aus stellt Vf. eine Bezeichnungstabelle für die Eisenhüttenerzeugnisse auf und ordnet in einer weiteren Tabelle die üblichen englischen Namen ein. Angeführt sei noch, daß die Grenze zwischen Stahl und Eisen wie bisher bei 0,5% C bleiben, die zwischen weichem u. hartem Eisen bei 0,2% C liegen soll. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 533—36. 2/11. 1907. Leoben.) ETZOLD.

H. Seyffert, *Über Weich- und Brauwasser.* (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 549—52. 561—66. — C. **1906**. II. 922; **1907**. I. 1710.) MEISENHEIMER.

Hugh Main, *Schnelle Wasserbestimmung in Zuckerfabrikprodukten, wie Sirupen, Füllmassen etc.* Dazu eignet sich sehr die Best. des Brechungsindex mit dem ABBEschen Refraktometer. Aus der beigegebenen Tabelle läßt sich, wenn der Brechungsindex bekannt ist, ohne weiteres der Wassergehalt mit 0,1% Genauigkeit entnehmen. Sehr dicke Sirupe etc. müssen vor der Ablesung mit einer bekannten Menge W. verdünnt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 1008—15. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

W. Gabel, *Über die Zusammensetzung verschiedener Scheideschlammsorten.* Eine Probe Scheideschlamm, welche nach dem VON NIESSENschen Verf. unter Zufügung von Abwasser vergoren war, wies einen größeren Phosphorsäure- u. Stickstoffgehalt auf, als drei trocken gelagerte Scheideschlammproben, besaß also einen höheren Düngungswert, wahrscheinlich deshalb, weil durch den Gärungsprozeß gelöste Phosphorverbb. der Abwässer als phosphorsaurer Kalk niedergeschlagen werden, u. ein Teil des Stickstoffgehalts der Abwässer von den Organismen assimiliert und in mit Kalk fällbare Form übergeführt wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 989 bis 993. Nov. 1907. Berlin. Inst. f. Zuckerind.) MEISENHEIMER.

J. Weisberg, *Studien über die Alkalitätssteigerung bei mit Kohlensäure saturierten Säften während des Verkochens.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 993 bis 1008. — C. **1907**. II. 951. 1196.) MEISENHEIMER.

E. Bury, *Die Verkokung der Kohle mit besonderer Berücksichtigung der Destillationskoksöfen.* (Vortrag bei der Versammlung des englischen Vereins von Gasfachmännern im Juni 1907.) Nach statistischen Mitteilungen über die Zahl der Nebenproduktenkoksöfen in England im Jahre 1905 und die Menge der in ihnen u. insgesamt verkokten Kohle gelangt Vf. zu einem Vergleiche der Leistungsfähigkeit u. der Betriebsverhältnisse zwischen Gasretorten u. Koksöfen. Erstere geben bei größerer Ausbeute ein Gas von höherer Leuchtkraft und größerem Heizwerte als letztere. (Journ. of Gaslight. Nr. 2302. 982—89; Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1042—44. 16/11. 1907. Little Hulton.) RÜHLE.

Bernh. Neumann, *Chemie und Archäologie.* I. *Kupferlegierungen.* Vf. bespricht zusammenfassend die metallurgischen Kenntnisse der Alten über das Kupfer und seine Legierungen, die Zus. antiker Legierungen, die Gießereitechnik der Alten, die Patina antiker Bronzen und zeigt an Hand eines konkreten Beispiels (ein großer, am Main gefundener Frauenkopf, in welchem Vf. zum ersten Male Gold nachwies), wie sich unter Berücksichtigung der historischen Kenntnisse u. Fertigkeiten die chemische Analyse zur Beurteilung des Alters von Bronzen verwenden läßt. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2019—26. 22/11. [21/9.] 1907. Darmstadt.) GROSCHUFF.

Patente.

Kl. 4f. Nr. 192666 vom 2/9. 1906. [2/12. 1907].

R. Eisenmann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Tauchbades für Glühkörper.* Glühkörper werden bekanntlich nach der Veraschung zwecks Erzielung eines die Transportfähigkeit gewährleistenden Überzuges in eine Kollodiumwolle-

lösung getaucht, welcher man neben anderen Stoffen Ricinusöl u. Campher behufs Vermeidung der Schrumpfung des getauchten Glühkörpers beim darauf folgenden Trocknen zusetzt. Es wurde nun gefunden, daß hierbei der teure *Campher* durch folgende *zusammengesetzte Äther* (*Ester*) oder Gemische derselben ersetzt werden kann: *Äthyloxalat*, *Äthyllactat*, *Äthylsalicylat*, *Äthylstearat*, *Äthylpalmitat*, *Äthylbutyrat*, *Äthyltartrat*, *Äthylphthalat*, *Methylstearat*, *Methylpalmitat*, *Methylbenzoat*, *Amylacetat*, *Amyllactat*, *Amyltartrat*, *Amylbutyrat*, *Amyloxalat*, *Propyloxalat*, *Propylbutyrat*, *Butyloxalat*, *Butylbutyrat*, *Phenylsalicylat etc.* Diese *Campherersatzmittel* geben den veraschten und getauchten Glühkörpern eine vollständig glatte Oberfläche.

Kl. 4g. Nr. 191590 vom 15/8. 1906. [15/11. 1907].

Gasspar-Unternehmung nach System Wouwermans, Halbmayr & Co., Wien, *Bunsenbrenner für Leucht- und Heizzwecke*. Um die vom Brenneroberteil aufgenommene Wärme zur *Vorwärmung des Gasluftgemisches* auszunutzen, ist in die Brennerkopfmündung eine dickwandige Brennerkappe aus die Wärme gut leitendem Metall (Kupfer) mit nach oben enger werdenden Austrittsöffnungen eingesetzt. Die diese düsenartigen Öffnungen trennenden Zwischenwände sind an ihrer Unterkante zugeschärft, infolgedessen noch eine kräftige Steigerung der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasluftgemisches erzielt wird. Darunter kann dann noch in bekannter Weise ein Rippeneinsatz und ein Verteilungs- und Mischeinsatz zur Steigerung der Leistungsfähigkeit des Brenners angebracht werden.

Kl. 5d. Nr. 192429 vom 29/12. 1904. [28/11. 1907].

Hermann Lauffer, Wittmar, *Verfahren zur Beseitigung der Kalisalzendlaugen durch Behandlung mit Kalk und Verwendung zum Bergeversatz*. Um die Klumpenbildung beim Eintragen des gebrannten Kalks in die Endlaugen (vgl. Pat. 167 219, C. **1906**. I. 715) zu verhindern, wird nun der gelöschte oder ungelöschte *Kalk* vor dem Eintragen mit ganz oder möglichst chemisch unwirksamen Stoffen, wie *Asche* (insbesondere *Braunkohlenasche*) und *Fabrikrückstände*, im Gegensatz zu dem nach Pat. 172 441 (vgl. C. **1906**. II. 373) zu verwendenden, schwach wirksamen Magnesiumsulfat vermischt (vergl. auch Pat. 185 147 und 187 831, C. **1907**. II. 862 und 1198).

Kl. 6b. Nr. 190784 vom 23/5. 1905. [14/11. 1907].

Al. E. Deininger geb. von Berg, Halensee-Berlin, *Verfahren und Apparat zum Rektifizieren, insbesondere von Rohspiritus*. Das zur *Rektifizierung* von flüchtige Bestandteile enthaltenden Fll., wie Ä., Bzl., Aceton, Essigsäure, Petroleum, Teeröle, insbesondere aber von *Spiritus* dienende Verf. kombiniert bekannte Maßnahmen in der Weise, daß der *Rohspiritus* durch die alkoh. Dämpfe unter gleichzeitiger fraktionierter Abscheidung derselben vorgewärmt, hierauf in einem Dephlegmator unter Wärmeaustausch mit den aufsteigenden alkoh. Dämpfen vom Vorlauf befreit und endlich in einem Verdampfer mittels indirekt und direkt zugeführter Wärme der aufsteigenden Dämpfe, ohne daß diese durch die Fl. hindurchtreten, erhitzt wird.

Kl. 6b. Nr. 193216 vom 17/10. 1906. [24/12. 1907].

Johann Ponomarew, Grosny, Rußl., u. **Heinrich Kreutzer**, St. Petersburg, *Apparat zum Rektifizieren und Dephlegmieren von Spiritus und anderen Flüssigkeiten*. Der neue App. gestattet, das Kondensat im Gegenstrom als Kühlmittel zu benutzen, ohne es jemals für längere Zeit mit dem Dampfgemisch des Destillats in Berührung zu bringen, und ohne daß beim Durchtritt des Dampfgemisches durch das Kondensat ein irgendwie nennenswerter Gegendruck zu überwinden ist.

Zu dem Zwecke durchströmt das Dampfgemisch nacheinander eine Anzahl von in übereinander angeordneten Kammern eingeschlossenen Gruppen senkrechter Röhren (Kühlröhren), welche, oben und unten offen, mit ihren unteren Enden den Boden der sie umschließenden Kammer durchsetzen, oben aber frei und durch schräge, teilweise übereinander greifende Zwischenböden von der nächsten Gruppe getrennt sind, so daß das Kondensat, an den Innenwänden der Röhren niederrieselnd, über die schrägen Böden in die jeweils vorhergehende (d. h. darunter gelegene) Kammer gelangt, wo es als Kühlmittel wirkt u. nochmals dephlegmiert und rektifiziert wird.

Kl. 6b. Nr. 193217 vom 8/2. 1907. [24/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 193216 vom 17/10. 1906; vgl. vorstehend.)

Johann Ponomarew, Grosny, Rußl., u. **Heinrich Kreutzer**, St. Petersburg, *Apparat zum Rektifizieren und Dephlegmieren von Spiritus und anderen Flüssigkeiten.* Bei dem App. des Hauptpat. läuft das Kondensat von dem oberen Teile der über den Röhrengruppen schräg angeordneten zweiteiligen Zwischenböden auf den unteren Teil, wobei die ganze Länge der freien Kante des oberen Teils des Zwischenbodens die Traufkante für die Fl. bildet. Dadurch kann, namentlich wenn größere Mengen Kondensat auftreten, bewirkt werden, daß die von dem oberen auf den unteren Teil niederfließende Fl. dem aufsteigenden und hier die Fl. durchdringen müssenden Dampfgemisch den Durchgang versperrt, so daß dennoch ein die Wirksamkeit des App. störender Gegendruck entsteht. Um dies zu verhindern, wird nun der obere Teil der über den Kühlröhrengruppen schräg angeordneten, zweiteiligen Zwischenböden fast über die ganze Länge der Traufkante rinnenförmig nach oben umgebogen, so daß das Phlegma (Kondensat) nur an den freigelassenen Stellen seitwärts abgeleitet wird und daß das Dampfgemisch ohne Gegendruck frei unter dem mittleren rinnenförmigen Teil der Traufkante nach oben hindurchgehen kann.

Kl. 8a. Nr. 191656 vom 3/2. 1907. [18/11. 1907].

Emil Callenberg, Hagen i. W., *Verfahren zum Entsäuern nitrierter Gewebe.* Um auch bei dem Entsäuern von *nitrierten Geweben* das Verdrängungsverf. ohne lokale Zerss., welche meist schadhafte, die Verwendung der nitrierten Gewebe als Filtertücher z. B. ausschließende Stellen (Löcher) erzeugen, anwenden zu können, legt man zwischen je zwei der aufeinander zu legenden Tücher eine durchlochte, aus einem der angewandten S. widerstehenden Material bestehende Platte, die so dick ist, daß die Gewebelagen nicht in direkte Berührung kommen können, z. B. ein *Aluminiumdrahtgewebe.* Diese Platten bewirken zugleich, daß die Tücher stets glatt liegen bleiben und keine Knicke bekommen, die später schwer zu entfernen sind. Auf diese Weise lassen sich auch ganze Tuchstücke leicht u. sicher nitrieren, was bisher unmöglich war, indem man am Ende des Nitriergefäßes umfaltet, nachdem jedesmal ein Diaphragma der genannten Art zwischengelegt ist.

Kl. 8i. Nr. 191878 vom 4/1. 1907. [5/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1946.)

Max Haase, Berlin, *Alkalisuperoxydpatrone.* An Stelle des Stearins als Material zur Herst. des zur Aufnahme des Superoxyds bestimmten Hohlkörpers wird nun ein wasserundurchlässiger, bei gewöhnlicher Temperatur fester, aber bei einer Temperatur von 100° und darunter schm. Stoff, wie *Paraffin, Ceresin, Wachs o. dgl.*, verwendet, um durch bloßes Hineinwerfen der Patrone in h. W. oder h. Seifenlauge ein selbsttätiges Öffnen der Alkalisuperoxydpatrone herbeizuführen.

Kl. 8i. Nr. 191887 vom 13/1. 1907. [5/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. vorstehend.)

Max Haase, Berlin, *Alkalisuperoxydpatrone.* Die Alkalisuperoxydpatrone soll nun in der Weise hergestellt werden, daß man eine geeignete Aushöhlung im Innern eines Stückes Seife mit *Stearin*, *Paraffin*, *Ceresin*, *Wachs* oder einem anderen wasserundurchlässigen, bei einer Temperatur von 100° und darunter schm. Stoff in der Weise auskleidet, daß man fl. Stearin o. dgl. in die Höhlung eingießt und es sofort wieder ausgießt, so daß nur ein beim Erkalten fest werdender dünner Überzug von Stearin o. dgl. an den Innenflächen der Aushöhlung haften bleibt, worauf man die erforderliche Menge Alkalisuperoxyd in diese Aushöhlung hineinbringt u. sie durch einen auf der unteren Fläche mit Stearin etc. überzogenen Seifenstöpsel verschließt. Nach einer weiteren Ausführungsform. des Verf. kann man auch einen festen, aus Superoxyd event. durch Pressen oder Zusammenschmelzen mit anderen Salzen hergestellten Körper mit geschmolzenem oder gel. Stearin u. dgl. überziehen und dann diesen Körper event. in geeigneter Weise mit einem Seifenblock umschließen.

Kl. 8m. Nr. 191507 vom 5/4. 1906. [23/11. 1907].

August Elhardt Söhne, Dietmannsried b. Kempten, Allgäu, *Verfahren zum Beizen von Wolle und anderen tierischen Fasern mit chromsauren und milchsauren Salzen.* An Stelle der nach Pat. 105048 (vgl. C. **99**. II. 1077) in Gemeinschaft mit Chromverbb. statt Weinstein zu verwendenden milchsauren Alkalien wird nun in der genannten *Chrombeize* mit Vorteil *saurer milchsaurer Kalk* angewendet.

Kl. 8m. Nr. 192872 vom 24/11. 1904. [30/11. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten Indigweißpräparaten.* Haltbare, insbesondere für die Gärungsküpe geeignete, konzentrierte Indigweißpräparate werden erhalten, wenn man *Indigweiß*, bezw. dessen Substitutionsprodukten und Homologen *Melasse*, *Sirup* oder Körper ähnlicher Herkunft u. Zus. einverleibt. Auf diese Weise soll es sicher gelingen, den *künstlichen Indigo* in der Garungsküpe in gleicher Weise verarbeitbar zu machen, wie den *Naturindigo.*

Kl. 8m. Nr. 193135 vom 5/7. 1905. [30/11. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Gespinsten etc. aus Acetylcellulose mit Teerfarbstoffen.* *Acetylcelluloseseide* war bisher nicht zu färben; dies gelingt nun in befriedigender Weise, wenn man das Färben mit einer mit *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Aceton*, *Eisessig u. dgl.* versetzten wss. Farbstofflösung vornimmt, bezw. in einer mit W. versetzten Lsg. der Farbstoffe in den genannten Medien.

Kl. 8n. **192243** vom 5/10. 1906. [12/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 188837 vom 2/10. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1563.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfitpräparate.* Ein analoges Prod. wie das des Hauptpat. wird nun erhalten, wenn man formaldehydsulfoxylsaures Natron (*Hydrosulfit* N. F. konz. [Höchst], *Rongalit C* [B. A. & S. F.]), oder das technische Gemenge von formaldehydsulfoxylsaurem Natron und formaldehydschwefligsaurem Natron (*Hydrosulfit* N. F. [Höchst], *Hyraldit* A. [Cassella]) mit geeigneten Mengen *Anhydroformaldehydanilinnatriumbisulfit* in Substanz mischt.

Kl. 10b. Nr. 191230 vom 12/5. 1905. [6/11. 1907].

René Adolphe Le Maître, Ixelles, Belgien, **Jean Armand Badjon**, Evère, Belgien, u. **Maurice Victor Francis Bekaert**, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung eines brennbaren Bindemittels aus Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Briketts.* Als *Bindemittel* zur Herst. von *Briketts aus Steinkohlenklein*, *Lignit*, *Torf*, *Koks*, *Holzkohle*, *Sägespänen* o. dgl. wird nun eine M. verwandt, welche erhalten wird durch Vermischen von *schweren KW-stoffen* (D. 0,75—0,90, wie *Rückstände von der Mineralöldestillation*, aber auch *Rohmineralöle*) in Ggw. von Zuschlägen von *Ätzbaryt*, *Ätzkalk*, *Ätznatron*, *Zink-* oder *Aluminiumchlorid* o. dgl. mit den durch Einw. eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure oder von Salpeter- und Salzsäure auf *organische Stoffe* (*Blut*, *Fäkalien*, insbesondere aber *Drüsensekrete*, wie *Talg*, *Cholesterin*, *Lanolin*, *Rückstände von der Wollwäscherei*) erhaltenen *Nitro-*, *Chlor-* oder *Chlornitroderivaten*.

Kl. 12c. Nr. 191341 vom 30/11. 1906. [15/11. 1907].

Dessauer Zucker-Raffinerie, G. m. b. H., Dessau, *Verfahren zur Kühlung von krystallisierenden Laugen und Salzlösungen durch Einblasen von Luft.* Beim Einblasen von Luft in hierdurch zu kühlende krystallisierende Laugen verstopfen sich die Ausströmöffnungen durch die aus schnell krystallisierenden Fll. sich abscheidenden Krystalle rasch, infolgedessen die Wirkung aufhört; um dies zu vermeiden, läßt man nun die Luft durch auf das Einleitungsrohr aufgezogene bewegliche Schlauchendstücke austreten. Beim Ausströmen der Luft werden diese in Bewegung gesetzt und hierdurch das Ansetzen von Krystallen an die Ausströmöffnungen verhindert.

Kl. 12d. Nr. 190787 vom 15/5. 1906. [28/11. 1907].

Michele Lanza, Turin, Ital., *Verfahren zur Trennung fester und flüssiger, besonders emulgierter Teile, z. B. des Stearins von Olein in Schwefeloleinlösung durch ein mit Luftpumpe verbundenes Filter.* Um ein Verstopfen des Filtertuches durch die festen Bestandteile von Emulsionen zu verhindern, wird die Luftpumpe nur mit dem Filtratraume verbunden, so daß sie durch ihre abwechselnde Saug- u. Druckwrkg. entweder in bekannter Weise Fl. durch das Filtertuch hindurchsaugt oder Luft in entgegengesetzter Richtung durch jenes treibt und dadurch die am Filtertuche anhaftenden Teile abhebt und dessen Poren wieder öffnet; während des Filtrierens wird die Fl. in Bewegung erhalten. Handelt es sich darum, *Stearin vom Olein* durch das *Sulfoölsäureverf.* zu trennen, so genügt es, auf das Filtertuch eine bestimmte Menge von *Fettsäuren*, welche gut zerkleinert sind, aufzubringen. Diese werden alsdann wiederholt in gereinigtem W. von 2° Bé. gewaschen unter Zugabe einer kleineren Menge von Sulfosäure, alles bei einer Temperatur von 25°. Das Olein geht mit dem W. durch das Filtriertuch, während auf dem Filtertuch reine, weiße, kleine Krystalle von Stearin verbleiben.

Kl. 12d. Nr. 191233 vom 8/11. 1905. [6/11. 1907].

Tomaß Macherski und **Edward Koperski**, Brest Litowsk, Rußl., *Verfahren zum Klären und Entfärben von Flüssigkeiten.* Um eine wirksamere *Entfärbung von Fll.*, insbesondere von *Ölen*, *Fetten*, *Zuckerlegg.*, zu erzielen, werden nun gereinigte *pulverisierte Kohle* (*Knochenkohle* u. a.) und *pulverförmiges Zink*, welche bisher jedes für sich bereits hierzu verwendet wurden, gemeinschaftlich in Verb. mit *Graphit* benutzt.

Kl. 12e. Nr. 189331 vom 6/2. 1906. [15/10. 1907].

K. A. Lingner, Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Dimenthyldimethylen-*

äther. Der *Dimenthyldimethylenäther* kann dadurch hergestellt werden, daß man *Formaldehyd* auf *Menthol* in Ggw. von Halogenwasserstoffsäure bei Temperaturen unterhalb 0° einwirken läßt, oder dadurch, daß man auf Halogenmethylmenthyläther ein Metalloxyd einwirken läßt. Es hat sich nun gezeigt, daß der Körper auch entsteht, wenn man *Metallmenthylat* mit symm. *Dihalogenmethyläther* behandelt:

$$C_{10}H_{19}\cdot O\cdot Na + Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot Cl + Na\cdot O\cdot C_{10}H_{19} = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19} + 2\,NaCl.$$

An Stelle des *Mentholnatriums* können auch andere Metallverbb. des Menthols, z. B. die Kaliumverb., die Barium-, Calcium- etc. -verb. angewendet werden. *Dimenthyldimethylenäther* krystallisiert aus A. in fettglänzenden, schuppigen Krystallen, aus Ä. in monoklinen Tafeln, F. 47°. In W. unl.; sll. in Ä., Aceton, h. A., äth. und fetten Ölen. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Formaldehyd *Dimenthylmethylenäther* (Dimentholformal):

$$C_{10}H_{19}O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19} = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19} + CH_2O$$

Kl. 12e. Nr. 189332 vom 24/4. 1906. [11/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 187788 vom 10/3. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1287.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Säuren.* Gemäß dem Hauptpatent kann man die ungesättigten Fettsäuren und deren Ester mit guter Ausbeute elektrolytisch hydrieren, wenn man als Kathode eine Elektrode aus platiniertem Platin verwendet. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Wrkg. nicht nur durch das platinierte Platin, sondern auch durch andere Metalle unter geeigneten Bedingungen hervorgerufen werden kann. So gibt z. B. eine mit *Palladiumschwarz* überzogene *Palladiumelektrode* ebenfalls sehr gute Ausbeuten. Es handelt sich also offenbar um eine katalytische Beschleunigung der Hydrierung, u. diese Wrkg. kann an anderen Kathoden ebenfalls, obwohl in verschiedenem Grade, hervorgerufen werden durch zweckmäßige Präparierung der Oberfläche. Diese wird am besten so vorbereitet, daß man die Elektrode mit einem Schwamm des betreffenden Metalls überzieht. Wie bei dem Verf. des Hauptpatents ist auch hier die Anwendung von geringen Stromdichten zweckmäßig; notwendig ist die Wahl einer geringen Stromdichte bei solchen Metallen, die katalytisch weniger stark wirksam sind. So z. B. gibt eine schwammige Nickelelektrode schon bei 100 Amp. pro Quadratmeter Stromdichte eine beträchtliche Reduktionswrkg., bei Kupfer tritt erst bei etwa 10 Amp. pro Quadratmeter eine solche und dann nur in geringerem Maße ein.

Bei der Hydrierung einer alkoh., mit 20%ig. Salzsäure versetzten Lsg. von *Ölsäure* entsteht ein Gemenge von *Stearinsäure* und *Stearinsäureäthylester*.

Kl. 12e. Nr. 189333 vom 16/1. 1907. [9/10. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Eugenolester von o- und m-Aminobenzoesäure.* Das Verf. zur Darst. der *Eugenolester* von *o*- u. *m-Aminobenzoesäure*, besteht darin, daß man die Eugenolester von *o*- und *m-Nitrobenzoesäure* der Reduktion unterwirft. *o-Nitrobenzoyleugenol*, aus Eugenol in wss. Alkalilauge und Bzl. durch o-Nitrobenzoylchlorid, krystallisiert aus Essigester in schwach gelblichen, stark lichtbrechenden Prismen, F. 60—62°. Die alkoh. Lsg. des Esters gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür *o-Aminobenzoyleugenol*, $C_{17}H_{17}O_3N$, gelblichweiße, glänzende Platten (aus Eg., Methylalkohol oder Ä.-Petroläthergemisch), F. 98—99°. In Essigester, Aceton, Ä., Bzl., h. A., Eg. u. Lg. ll. mit blauer Fluorescenz. Beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine *Acetylverb.*, gelblich

weiße, flache Nadeln, F. 102—103°. — *m-Nitrobenzoyleugenol* krystallisiert aus Essigester in gelblichen Prismen, F. 71—72°. — *m-Aminobenzoyleugenol* krystallisiert in gelblichen, glänzenden Prismen, F. 72—73°; sein Chlorhydrat krystallisiert aus A.-Ä. in gelblichweißen Schüppchen, F. 160—162°. Die *Acetylverb.* aus Methylalkohol in derben Platten, F. 102°. o- und m-Aminobenzoyleugenol sollen als reizlose Lokalanästhetica therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 189334 vom 30/9. 1906. [7/10. 1907].

Emil Wörner, Posen, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern.* Durch Patent 176945 ist ein Verf. zur Darst. von in Pepsin-Salzsäure unl. Verbb. der Gallensäuren mit Eiweißkörpern geschützt, welches darin besteht, daß man saure Eiweißlsgg. mit angesäuerter frischer tierischer Galle fällt. Dieses Verf. erfordert also solche Galle, die durch Säure nicht gefällt wird. Aber die billige und stets zu habende Schweinegalle gibt mit Säuren sofort eine Fällung, ist daher bei dem oben erwähnten Verf. nicht verwendbar; auch die Rindergalle mancher Gegenden (vergl. HOPPE-SEYLER, Handbuch der physiolog. u. patholog. chemischen Analyse, 7. Aufl., 1903, Seite 270 unten) läßt bei Zusatz von SS. sofort Glykocholsäure ausfallen. Außerdem lassen sich zu dem erwähnten Verf. auch nur solche Eiweißkörper verwenden, die in SS. lösl. sind; eine Reihe leicht zugänglicher und billiger Eiweißstoffe, wie z. B. das *Casein*, ist dabei ausgeschlossen.

Es wurde nun gefunden, daß man Verbb. von *Gallensäuren* mit *Eiweißkörpern* in einfacher Weise dadurch herstellen kann, daß man alkal. Eiweißlsgg. mit *Galle* versetzt und aus der Mischung durch Zusatz einer S. die therapeutisch wertvolle Gallensäure-Eiweißverb. ausfällt. Die so aus *Casein* oder *Kleber* dargestellten Gallensäureverbb. stellen grünlichgelbe, in W., verd. SS., A., Ä., Bzl., Chloroform unl. Pulver dar. Alkalien lösen sie unter Zerfall.

Kl. 26a. Nr. 187604 vom 1/9. 1905. [30/7. 1907].

G. Hönnicke, Berlin-Schöneberg, *Verfahren und Vorrichtung zur Beseitigung und Verwertung animalischer Abfälle u. dgl. durch trockene Destillation und Überleitung der Destillationsprodukte über glühenden Koks.* Um bei diesem Verf. ein möglichst gleichmäßiges Gasgemisch zu erhalten, werden die zu beseitigenden *tierischen Abfälle* nicht gleich hoch erhitzt, sondern der eigentlichen Dest. wird eine Periode mäßiger Erhitzung vorgeschaltet, während welcher zunächst die Fleischstücke, Organe etc. durch das erhitzte Eigenwasser ausgelaugt werden, so daß aus der anfangs sehr ungleichmäßigen Füllung der Retorte eine gleichmäßige M. entsteht. Die ausgeschmolzenen Fetteile steigen an die Oberfläche des W., um bei der darauffolgenden energischen Dest. von den reichlich entwickelten Wasserdämpfen mitgerissen zu werden und sofort den h. Flächen der glühenden *Koksäule* kohlenwasserstoffreiche Bestandteile darzubieten, während ohne eine solche mäßige Vorerhitzung und bei sofortiger starker Erhitzung in vorerhitzten Retorten sofort eine stürmische Entw. ziemlich reinen Wasserdampfes stattfinden würde, so daß eine noch so reichlich bemessene glühende Koksäule dessen vollständige Umwandlung in *Wassergas* nicht würde leisten können. Außerdem würde anfangs fast nur Wassergas entstehen, worauf sich erst allmählich der Leucht- und Fettgasanteil erhöhen und nur noch hochwertiges Gas ausgetrieben werden würde, dessen Vermischung mit dem bereits im Gasbehälter vorhandenen Wassergas nur eine unvollkommene sein würde. Außer zur Erhöhung der Beständigkeit des hochwertigen Gases würde in diesem Stadium der Gasbereitung die glühende Koksäule keinem wertvollen Zweck mehr dienen. Diese Übelstände werden durch die mäßige Vorerhitzung nun vermieden. Eine größere Gleichmäßigkeit der Gas-

mischung wird auch noch dadurch erzielt, daß man gegen Ende des Verf., wo überwiegend reines *Leucht- und Fettgas* erzeugt wird, den Koksylinder allmählich erkalten läßt. Damit vermindert sich dessen Umsetzungsfähigkeit, während die Gasabsorptionsfähigkeit beginnt und wächst. Infolgedessen sättigt sich der Koks mit dem noch einströmenden Leucht- und Fettgas. Diese so aufgespeicherte Gasmenge wird dann bei Beginn der Erhitzung der nächsten Abfalladung, wo also der Überschuß an Wasserdampf entsteht, wieder frei, und es wird auf diese Weise auch in diesem Stadium des Prozesses ein möglichst gleichmäßiges Gasgemisch erzielt. Die Apparatur bietet nichts sonderlich Charakteristisches.

Kl. 26a. Nr. 188013 vom 11/1. 1906. [19/9. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 187604 vom 1/9. 1905; vgl. vorstehend.)

G. Hönnicke, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Beseitigung und Verwertung animalischer Abgangsstoffe u. dgl. durch trockene Destillation nach Pat. 187604.* Bei dem Verf. des Hauptpat. verringert sich naturgemäß die glühende Koksfüllung und bedarf daher der regelmäßigen Ergänzung durch Nachfüllung. Diese Ergänzung der Koksfüllung soll nun nicht wie üblich durch Koks, sondern durch frische, d. h. gasreiche *Kohle* erfolgen. Sinngemäß wird auch bei der erstmaligen Füllung nur etwa $^3/_4$ Koks und darüber $^1/_4$ Kohle eingebracht, worauf das spätere Nachfüllen nur mit Kohle geschieht. Gleich bei Beginn der eigentlichen Dest., wobei die Wasserdämpfe in größter Menge auftreten, findet nun die Entgasung der im Koksylinder aufgebrachten Kohleschicht statt, so daß die Erzielung eines möglichst gleichmäßigen Gasgemisches gesicherter erscheint.

Kl. 26a. Nr. 190201 vom 14/5. 1905. [26/10. 1907].

Herbert Samuel Elworthy, St. Albans (Grafschaft Herts, Engl.), und **Ernest Henry Williamson**, London, *Verfahren zur Erzeugung eines an Methan reichen Gases durch Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder beiden über metallisches Nickel.* Analog dem Verf. zur Überführung von Wassergas in ein für Leucht- und Heizzwecke geeignetes Gas durch Überleiten über fein verteiltes Nickel wird nun auch gewöhnliches Kohlendestillationsgas in dieser Weise behandelt. Es verwandelt sich dabei sein Gehalt an CO und CO_2 gemäß den Gleichungen:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \quad \text{und:} \quad CO_2 + 4H_2O = CH_4 + 2H_2O$$

auf Kosten des vorhandenen Wasserstoffs in *Methan*. Vorteilhaft wird das *Kohlengas* vor dem Überleiten über Nickel noch mit *Wassergas*, *Dowsongas*, *Generatorgas* oder dergl. gemischt, da im Kohlengase überschüssiger *Wasserstoff* vorhanden ist, welcher nun zur Umwandlung der im Zumischgas vorhandenen Kohlensäure, bezw. Kohlenoxyd, bezw. beider nutzbar gemacht wird. Da bei der Kohlengasbereitung der Methangehalt gegen Ende der Dest. stark ab- und der Wasserstoffgehalt stark zunimmt, so arbeitet man zweckmäßig so, daß erst das später gewonnene Destillat (Gas) mit oder ohne Hinzufügung von Wassergas, Dowsongas, Generatorgas und dergl. über das Nickel zwecks Anreicherung mit Methan geleitet wird.

Bibliographie.

Arrhenius, S., Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. (1883.) Übersetzt von **A. Hamburger** und **O. Sackur**. Leipzig 1907. 8. mit 6 Figuren. kart. Mark 2,50.

Balland, A., Les Aliments. Analyse; expertise; valeur alimentaire. 2 volumes. Paris 1907. 8. 440 et 512 pg.

Blas, C., Traité de Chimie analytique. Tome II: Analyse qualitative par la voie humide, contenant les principes de l'analyse électrolytique. 4. édition. Louvain 1907. 8. 286 pg. av figures. Mark 8,50.

Tome I: Analyse par la voie sèche. 3. édition. 1905. 218 pg. av. fig. Mark 6.

Carapelle, E., Analisi delle Orine, dei Calculi e delle Feci. 2. edizione, ampliata. Palermo 1907. 12. 432 pg. c. 12 tavole e figure. Mark 5,50.

Garçon, J., Traité-répertoire général des Applications de la Chimie. 2 volumes (I: Métalloïdes et composés métalliques; II. Composés du carbone et métaux). Paris 1907. gr. in-8. 750 et 834 pg. Mark 28.

Giudici, O., Ricettario per le Industrie tessili ed affini. Milano 1907. 12. 278 pg. Mark 3.

Herzberg, W., Papierprüfung. Anleitung zum Untersuchen von Papier. 3., vermehrte Auflage. Berlin 1907. gr. 8. XII u. 212 SS. mit 17 Tafeln (3 koloriert) und 86 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Holleman, H. F., Lehrbuch der Unorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 5., verbesserte Auflage. Leipzig. 1907. gr. 8. XII und 451 SS. mit 2 Tafeln u. Figuren. Leinenband. Mark 10.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **W. Kerp** und **J. Troeger**. Für 1901. Heft 2. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 241—480. Mark 12.

Joly, A., et **Lespieau, R.**, Chimie générale. Métalloïdes. 6. édition. Paris 1907. 12. 516 pg. av. figures. Mark 4,50.

König, J., und **Juckenack, A.**, Die Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen. Statistische Erhebungen, im Auftrage der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker bearbeitet. Berlin 1907. gr. 8. XV und 308 SS. Mark 6.

Koranyi, A. v., u. **Richter, P. F.**, Physikalische Chemie und Medizin; ein Handbuch. Herausgegeben unter Mitwirkung von H. BORUTTAU, F. BOTTAZZI, M. ROLOFF u. a. (2 Bände.) Band I. Leipzig 1907. gr. 8. mit 30 Figuren. Mark 16.

Laar, J. J. van, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf thermodynamischer Grundlage. Leipzig 1907. gr. 8. mit 39 Figuren. Mark 6.

Lunge, G., u. **Berl, E.**, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. 4. umgearbeitete Auflage des Taschenbuches für die Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation. Berlin 1907. 12. XIX und 299 SS. mit 15 Figuren. Lederband. Mark 7.

Lüpke, R., Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. 5., neu bearbeitete Auflage von **E. Bose**. Berlin 1907. 8. XII u. 271 SS. mit 80 Figuren. Leinenband. Mark 6.

Naumann, C. F., Elemente der Mineralogie. 15., neubearbeitete und ergänzte Auflage von **F. Zirkel**. Leipzig 1907. gr. 8. XI u. 821 SS. mit 1113 Figuren. Mark 14.

Neufeld, C. A., Der Nahrungmittelchemiker als Sachverständiger. Anleitung zur Begutachtung der Nahrungs- u. Genußmittel u. Gebrauchsgegenstände. Mit praktischen Beispielen. Berlin 1907. gr. 8. XIX und 477 SS. Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 30. Dezember 1907.

Klasse:

22b. F. 23144. p-Dibromanthrarufin- bez. -chrysazindisulfosäuren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 7/8. 1907.

23d. N. 7262. Cytoplasma, Verfahren zur Gewinnung von — aus Ricinussamen; Zus. z. Pat. 188511. Maurice Nicloux, Paris. 23/4. 1904.

23e. Sch. 28046. Seifen, Verfahren zur Darstellung medikamentöser —. Otto Schmatolla, Berlin. 2/7. 1907.

26d. F. 19610. Teer, Verfahren zur Abscheidung des — aus Gasen der trocknen Destillation. Walther Feld, Zehlendorf-Berlin. 15/12. 1904.

29b. B. 45958. Rohviscose, Verfahren zur Reinigung von —. J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen. 28/3. 1907.

Klasse:

29b. H. 36221. Ossein, Verfahren zur Herstellung von löslichem —. Dr. André Helbronner und Ernest Vallée, Paris. 30/9. 1905.

40b. C. 15296. Aluminiumlegierung mit einem Gehalt an Magnesium unter 2%. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen G. m. b. H., Neubabelsberg. 10/1. 1907.

40c. F. 21668. Oxyde, Verfahren und Einrichtung zur Reduktion und Schmelzung von — u. dgl. mittels kombinierter elektrischer Heizung in einer schachtartigen Ofenanlage. Otto Frick, Saltsjöbaden, Schweden. 21/4. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

HELIUM

PRIX MODÉRÉS, TOUTES QUANTITÉS

FABRIQUES DE LAIRE

à ISSY (Seine) FRANCE. [208]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1893.

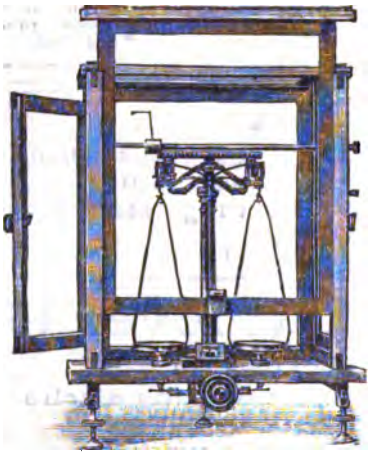
= Preis 24 Mark. =

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente

von F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.
PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [155]

Vertreter in allen Ländern.

Jos. Werner, Chicago, U. S. A.,

716 North Park Ave. [232]

10000000 **Export-Säcke**
de sacos para exportación
мѣшковъ для экспорта

$ 20, Mk. 80 per Tausend, Frcs. 100 el millar, Руб. **40** за тысячу.

Export. | Exportación. | Экспоръ.

Bei Bestellungen von 100000 und aufwärts erfolgt der Versand franko nach allen Weltteilen zu obigen Preisen.

NB. Die Säcke sind aus **festem, unzerreißbarem Papier** hergestellt und **übertreffen den Jute-Sack vollständig.** Der Billigkeit halber versende keine Muster und liefere nur **Probe-Bestellungen von 1000 Stück aufwärts gegen Kassa-Einsendung.** Anfragen wegen Postmuster werden nicht berücksichtigt.
Probe-Bestellungen von 1000 Stück werden prompt ausgeführt.

Pidiendo partidas de 100000 en adelante se efectuará el envío **franco de porte á todos los países del mundo** y á los precios indicados anteriormente.
Nota. Los sacos son de **papel fuerte é indestructible, y superan en todos sentidos á los de yute.** Para su mayor baratura me abstengo de remitir muestra alguna. y sólo suministro **pedidos de prueba de 1000 sacos** en adelante, **pagando su importe al contado.**
No se atenderán las demandas acerca de muestras de prueba.
Los pedidos de prueba de 1000 sacos se ejecutarán en el acto.

При заказѣ 100000 штукъ и больше отправка послѣдуетъ **франко** во всѣ страны свѣта по показаннымъ выше цѣнамъ.
NB. Мѣшки изготовлены изъ **крѣпкой, неразрываемой бумаги** и превосходятъ **джутовые** мѣшки во всѣхъ отношеніяхъ. Въ виду дешевизны я образцовъ не высылаю, а исполняю только **пробные заказы** о поставкѣ **1000** штукъ и больше за **наличный разсчетъ.** Запросы, касающіеся высылки по почтѣ образцовъ, оставляются безъ уваженія. Пробные заказы о поставкѣ 1000 штукъ и больше исполняются точно.

Milchflaschen aus Papier Mk. 20.— per 1000.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

CHEMICAL LABORATORY
FEB - 5 1908

Nr. 1
189—320.

1908. Bd. 1.
22. Januar.

Chemisches Zentralblatt.

Ständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Revington (S. M.) u. Rankin (I. G.), Wasserstrahlgebläse 189.
Gaede (W.), Quecksilberluftpumpe 189.
Oudenampsen (J.), Dest. im Vakuum 189.
Fredenhagen (C.), Regulierwiderstand 189.
Stroman (A.), Demonstrationselement und Spannungsbatterie 190.
Löwe (F.), Spektralapp. 190.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Vorländer (D.) u. Specht (B.), Polymorphie der Fll. 190.
Vorländer (D.), Systembest. und Achsenbilder von fl. Krystallen 191.
Raman (C. V.), Oberflächenspannungen von Fll. 192.
Mayer (A.), Schaeffer (G.) u. Terroine (E.), Einfluß der Rk. des Mediums auf die Größe kolloidaler Teilchen 192.
Höber (R.), Neutralsalzwirkungen 192.
Bechhold (H.), Ultrafiltration 193.
Travers (M.W.), Adsorption u. Okklusion 193.
Freundlich (H.), Adsorption u. Okklusion 193.
White (W. P.), Spannungsmessungsschaltung 194.
Van Deventer (Ch. M.) u. Van Lummel (H.), Aluminium u. die Spannungsreihe 194.
Zedner (J.), Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxydsammler 194.
Löb (A.), Wechselstrompassivität 194.
Steele (B. D.). Elektrolyse von Salzlsgg. im fl. SO_2 195.
Shinn (F. L.), Leitfähigkeit von Lsgg. [illegible] Äthylamin 196.
Becquerel (J.), Magnet. Rotationsdisper[illegible] in der Gegend der Absorptionsbänder [illegible]
Cady (W. G.) u. Arnold (H. D.), Ele[illegible] Bogen zwischen Metallelektroden 197.
Joffe (A.), Photoelektr. Effekt 197.
Herweg (J.), Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen 197.

Crowther (J. A.), Sekundäre Röntgenstrahlung von Gasen und Dämpfen 198.
Angerer (E.), Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen 198.
Kunz (J.), Verschwinden der Phosphorescenzerregung durch positive Strahlen 198.
Sarasin (É.) u. Tommasina (Th.), Verdopplung der Entaktivierungskurve der induzierten Radioaktivität 199.
von Weimarn (P.), Erweiterung der ultramikr. Sichtbarkeitsgrenze 199.
Patterson (Th. St.), Henderson (A.) und Fairlie (F. W.), Lösungsmittel u. Drehung von opt.-akt. Verbb. 199.
Sherry (R. H.), Drehungsvermögen von Lsgg. in fl. Ammoniak, Methylamin u. SO_2 200.
Geiger (L.), Begleiterscheinungen des inversen longitudinalen Zeemaneffektes 200.
Lazarew (P.), Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum 200.
Leder (F.), Absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grunde der Alkalimetallspektren, Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums 201.
Gehlhoff (G.), Kathodengefälle u. Spektren von zusammengesetzten Gasen 202.
Pflüger (A.), Absorption in lumineszierenden Gasen 202.
Lewis (G. N.), System der chem. Thermodynamik 203.
Smithells (A.), Eigenschaften der Flamme 204.
Mache (H.), Physik der Flamme 204.
Morgan (J. L. R.) u. Owen (P. T.), Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktsmethode 204.
Lüdtke (H.), Farbengalvanoskop 204.
Raschig (F.), Anorgan. Stickstoffverbb. 204.
Rebenstorff (H.), Rauch des rauchschwachen Pulvers 206.
Weinhold (A.), Explosion beim elektr. Zündvers. 206.

Anorganische Chemie.

Colley (A.), Verlauf der Dispersion im elektr. Spektrum des W. 206.
Baker (H. B.) u. Bennett (A. H.), Atomgew. des Te 207.
Kurbatow (V.), Polymorphe Form von J 208.
Franklin (E. C.), Kp. des fl. Ammoniaks 209.
Franklin (E. C.) u. Kraus (Ch. A.), Verdampfungswärme von fl. Ammoniak bei seinem Kp. unter atmosph. Druck 209.
Brunel (L.) und Woog (P.), Synthese des Ammoniaks aus den Elementen 209.
Baker (H. B.) u. Baker (M.), Gasförmiges Stickstofftrioxyd 210.
Acheson (E. G.), Kolloidaler Graphit 210.
Manchot (W.) u. Fischer (H.), Siliciumketten 211.
Manchot (W.) u. Richter (P.), Aluminiumtitanid 211.
Laue (M.) und Martens (F. F.), Best. der opt. Konstanten von glühenden Metallen 211.
Lewis (H. F.), Einfluß von Aceton auf die Überführungszahlen von KCl und NaCl in wss. Lsg. 212.
Kremann (R.) u. Kerschbaum (F.), Löslichkeit von KJ in W. und W. im KJ 212.
Oberhoffer (P.), Spezif. Wärme des Fe 212.
Wilbert (M. I.), Nascierendes Ferrocarbonat 213.
Bellucci (I.) u. Carnevali (F.), Molekulargröße der Ferronitrosulfüre 213.
Peters, Elektrolyt. Trägheit d. Ferrioxyds 213.
Reynolds (H.), Mangan und das periodische System 214.
Werner (A.), Mehrkernige Metallammoniumsalze 214. — 1,2-Dichlorotetramminkobaltisalze 215.
Werner (A.), Bindschedler (E.), Grün (A.) u. de Vries (O.), Hexammintrioldikobaltisalze 216.
Sand (J.) und Bökmann (G.), Mehrkernige Kobaltipentammine 217.
Sand (J.) u. Maas (J.), Verbb. des vierwert. Mo 217.
Guichard (M.), Urantetrajodid 218.
Mazzucchelli (A.) u. Bimbi (F.), Komplexe Salze des Uranperoxyds 218.
Prandtl (W.) und Murschhauser (H.), Spratzen der sauren Vanadate von einwert. Metallen 219.
Skinder (V.), Alte Bronzen 220.
Vigouroux (E.), Nickel-Zinn-Legierungen 220.

Organische Chemie.

v. Wartenberg (H.), K.-W.-Stoffgleichgewichte 220.
Van Laar (J. J.), Mischungswärme von W. und A. 221.
Gaillard (L.), Viscosität von A. 221.
Henry (L.), Isomerisation des Isobutylalkohols durch salpetrige S. Isobutylamin 222.
Crichton (D. C.), Hydrate von quatern. Basen 222.
Coppock (J. B.), Löslichkeit der Disulfiverbb. der Aldehyde und Ketone 222.
Raper (H. St.), Kondensation des Acetaldehyds 223.
Henry (L.), Synthesen mit Verbb., die das Chlorkohlenstoffsystem $(CH_3)_2CCl \cdot C\lessgtr$ einschließen 224.
Stolte (K.), Verhalten des Glucosamins im Tierkörper 224.
Kohler (E. P.), Rk. zwischen unges. Verbb. und organ. Magnesiumverbb. 225.
Michael (A.) u. Hibbert (H.), Ammoniakreaktion 230.
Henry (L.), Essigsäureester 231.
Posner (Th.) u. Baumgarth (R.), Addition von Mercaptanen an unges. SS. 231.
Moureu (Ch.) u. Lazennec (I.), Nichtsubstituierte β-Ketosäurenitrile 233. — Nichtsubstituierte β-Ketosäureamide 233. — Kondensation der Hydrazine mit den Acetylen und β-Ketosäurenitrilen 233. — Einw. von Hydroxylamin auf d. Acetylennitrile etc. 233.
Schmitt (Ch.), Kondensationsprodd. der Mesoxalsäure- und Oxalessigsäureester mit den Cyanessigestern 234.

Neuberg (C.) u. Ascher (E.), B. von Isoserin aus α,β-Dibrompropionsäure 235.
Nef (J. U.), Verhalten der Zuckerarten gegen Fehlingsche Lsg. etc. 236.
Katayama (M.), Jodstärke 239.
Müller, (A.), Nitrocellulosen 239.
Schwalbe (C. G.), Hydrocellulosen 239.
Brown (J. C.), Doppelferrocyanide des Ca, Ka und Ammoniums 241.
Kauffmann (H.), Fluorescenz und Konstitution 241.
Hantzsch (A.) u. Scholtze (K.), Farbige und farblose Formen von Silbersalzen der Halogenphenole 242.
Walker (J.) u. Beveridge (H. H.), p-Toluidinmonohydrat 244.
Goldberg (I.) u. Sissoew (C.), Phenylierung von primären aromat. Aminen 244.
Collie (J. N.) u. Chrystall (E. R.), B. von Orcinderivaten aus Natriumacetessigester durch Einw. von Hitze 245.
Collie (J. N.), Derivate der multiplen Ketengruppe 246.
Borsche (W.), Kondensation von Nitroderivaten des Phenylhydrazins mit Chinonen und Chinonoximen der Benzolreihe 247.
Van Romburgh (P.), Lupeol 249.
McKenzie (A.) u. Müller (H. A.), Racemisierung durch Alkali, das zur Spaltung der r-Mandelsäure angewendet wird 249.
Smith (A. R.) u. Thorpe (J. F.), α-Cyan-γ-phenylacetessigsäureäthylester 250.
Mascarelli (L.) u. Pestalozza (U.), Löslichkeit zwischen aromat. und den entsprechenden hexahydrierten Verbb. 252.
Kötz (A.), Bieber (A.) u. Schwarz (A.), Einfluß der Alkylgruppen bei dem Auf- und Abbau von Alkyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureestern-1 252.
Kötz (A.) u. Schwarz (A.), Opt.-aktives p-Menthon 253.
Henderson (G. G.), Oxydation des Limonens mit Chromylchlorid 254.
Blanc (G.), β-Campholenlacton 255.
Wootton (W. O.), Aromat. Amide und Imide der Camphersäure 255.
Forster (M. O.) u. Jackson (Th.), Camphoryldithiocarbaminsäure und Camphorylthiocarbimid 257.
Nierenstein (M.), Gerbstoffe 259.
Thoms (H.) u. Vogelsang (J.), Agaricinsäure 259.
Bülow (C.) u. Klemann (E.), Die am N von heterocycl. Verbb. hängende Aminogruppe 260.
Hantzsch (A.) u. Caldwell (K. S.), Säuren und Pseudosäuren 261.
Löwensohn (M.), Kondensation von γ-Picolin mit o-Nitrobenzaldehyd 262.
Buckney (F.) u. Jones (H. O.), Opt. Aktivität der cycl. Ammoniumverbb. 263.
Ullmann (F.), Bader (W.) u. Labhardt (H.), Umwandlung von Acridon in Phenylacridinderivate 263.
Moureu (Ch.) u. Valeur (A.), Methylsparteine 264.
Paal (C.) u. Kühn (G.), Diphenylpyridazinderivate 265.
Ostrogovich (A.) u. Silbermann (T.), Einw. der Halogene auf aromat. Amine 266. — Anilinoxydationen mit Halogensäuren 266. — Indulinentstehung 266.
Reh (A.), Polypeptidphosphorsäure des Caseins 267.
Bang (I.), Guanylsäure 267.

Physiologische Chemie.

Stoklasa (J.), Alkohol. Gärung in den Pflanzen- und Tierzellen 267.
Müller (H.), Quercit 267. — Cocosit 267. — Inosit 268.
Iwanowski (D.), Verschiebung der Absorptionsbänder im Blatt 269.
Stoklasa (J.), Ernest (A.) u. Chocensky (K.), Atmungsenzyme im Pflanzenorganismus 269.
Kovchoff (J.), Enzymatische Eiweißzers. in erfrorenen Pflanzen 270.
Leprince (M.). Mistel 270.
Gaultier (R.) u. Chevalier (J.), Physiol. Wrkg. der Mistel 270.
Stevens (A. B.) u. Warren (L. E.), Poison Sumac 270.
Becquerel (P.), Latentes Leben der Samen 272.
Stigell (R.), Kulturwert der Samen von verschiedener Größe 272.
Strubell (A.), Immunitätslehre; Opsonine 273.
v. Dungern und Coca, Hämolyse durch Schlangengift 273.
Bottazzi (F.), Fette und Glykogen in der Leber der Selachoiden 274.
Savarè (M.), Nucleoproteid der Placenta 274.
Paladino (R.), Spektroskop. und chem. Verhalten des Pigmentsekretes von Aplysia punctata 274.
Frey (E.), Rk. der Niere auf Blutverdünnung 274. — Gefäßverengende Wirkung des W. auf die Niere 275. — Harnvermehrung nach Nervendurchtrennung 275.
Bocchi (O.), Urochrom 275.
Loeb (J.), Künstl. Parthenogenese 275.
Ostwald (Wo.), Vork. von oxydativen Fermenten in den reifen Geschlechtszellen von Amphibien 275.
Schroeder (G.), Einfluß des KCN auf die Atmung von Aspergillus niger 276.
Calugareanu (D.), Darmatmung von Cobitis fossilis 276.
Winterstein (H.), Totenstarre des Muskels 276.
Magnus-Levy (A.), Benzoesäure-Glucuronsäureverb. im Hammelharn nach Benzoesäurefütterung 276. — Neubildung von Glykokoll 277. — Benzoylierte Aminosäuren im Organismus 278. — Formylierte Aminosäuren im Organismus 278.
Pflüger (E.), Zunahme des Glykogens im Tierkörper 278.
Schäfer (E. A.), Hormonen in den tierischen Extrakten 279.
Danilewsky (B.), Wrkg. des Cholesterins aufs Froschherz 279.

Sano (T.), Entgiftung von Strychnin und Cocain durch das Rückenmark 279.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Renk, Rußgehalt der Stadtluft 280. — Rußgehalt der Wohnungsluft 280.
Vaubel (W.), Milchkontrolle 280.
Ujhelyi (E.), Verdeckter Melkkübel. Bakterienzahl in filtrierter und nichtfiltrierter Milch 280.
Burr (A.), Schweinemilch 280.
Höft (H.), Stickstoffhaltige Bestandteile in Milch und Rahm 280.
Dornic (P.) u. Daire (P.), Konservierung der Butter 281.
Buttenberg (P.) u. Guth (F.), Camembert-Käse 281.
Utz (F.), Zwetschgenwein 281.
Mezger (O.), Alkoholfreie Getränke 281.
Vandevelde (A. J. J.) u. Masson (J.), Einfluß von Mehl- und Hefesubstituten auf die Brotgärung 282.
Wimmer (K.), Kaffeinfreier Kaffee 282.
Ackermann (D.) u. Kutscher (Fr.), Krabbenextrakt 282.

Medizinische Chemie.

Vaillant (Ch.), Diagnostizieren des Todes durch Radiographie 282.
de Bourgade de la Dardye (E.), Anwendung der X-Strahlen, um den Eintritt des Todes festzustellen 282.
Fleig (C.) u. Jeanbrau (E.), Vergleich der Ausscheidung beider Nieren bei Diabetes insipidus 283.
Savarè (M.), Giftiger Bestandteil des Harns bei Eklampsie 283.
Gerrard (A. W.), Jodoformwatte und -gaze 283. — Verfälschung von Jodoformverbandstoffen 283.

Agrikulturchemie.

Zailer (V.) u. Wilk (L.), Einfluß der Pflanzenkonstituenten auf die Eigenschaften des Torfes 283.
Mayer (A.), Ringkrankheit der Kartoffel 284.
Fallada (O.), Weißblättrigkeit der Zuckerrüben 284.
Opitz (K.), Bodenanalysen und Vegetationsverss. 285.
Herbst (K.), Zurückgehende Phosphorsäure in Superphosphaten 285.
Keppeler (G.) u. Spangenberg (A.), Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen 285.
Sebelien (J.), Düngungsverss. mit Salpetersorten 286.
Alvisi (U.) u. Venditori (D.), Leucit und seine Anwendung als Dünger 286.
Svoboda (H.), Feldversuche auf Hafer und Kartoffeln 286.
von Feilitzen (H.), Wrkg. der Mangansalze auf Pflanzen 287.
Fallada (O.), Trockenschnitte aus stark gefrorenen Rüben und Rübenwolle 287.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wright (F. E.), Messen des opt. Achsenwinkels der Mineralien im Dünnschliff 288.
Cornu (F.), Färbender Bestandteil des grünen Salzes von Hallstatt 288.
Gaubert (P.), Künstl. Darst. des Schwerspats etc. 288.
Bordas (F.), Einw. von Röntgenstrahlen auf die Korunde 288.
Doelter (C.), Silicatschmelzen 288.
v. Fedorow (E.), Künstl. Epidotisierung des Granats 289.
Osann (A.), Nephelinreicher Gneis 289. — Enstatitaugit führender Diabas 290.
Tannhäuser (F.), Neuroder Gabbrozug 290.
Petersson (W.), Eisenerzvork. 291.
Döring (Th.), Leipnitzer Braunkohle 291.
Goldsmith (E.), Jerseyit 291.

Analytische Chemie.

Denigès (G.), Chronometrische Methode 292.
Maisel (S.), Flimmerpolarisationsphotometer 293.
Dard, App. für Gold-, Silber etc. Proben, welcher die sauren Dämpfe absorbiert 293.
Rahn (O.), Trocknen des Bodens 293.
Hundeshagen (F.), Technische Wasseranalysen 294.
van Leeuwen-Reijnvaan (W. u. J. D.), Färben der jüngsten Zellwände in Vegetationspunkten 294.
Vandam (L.), Fluorverbb. im Wein 294.
Repiton (F.), Best. der Phosphorsäure mit Uran 295.
Gregory (A. W.) u. Mc Callum (J.), Best des Cr 295.
Neumann (W.), Elektrochem. Nachweis kleiner Zinkmengen 296.
Bertrand (G.) u. Javillier (M.), Best. kleiner Mengen von Zn 296.
Duyk, Best. von Spuren von Mn 297.
Dittrich (M.) u. Freund (S.), Abscheidung von Ti und Zr bei Ggw. von Fe 297. — Trennung von Ti und Zr 298. — Trennung von Ti u. Thorium mit Ammoniumsalicylat 298. — Trennung des Thoriums, Ti u. Zr von Fe 298.
Beythien (A.) u. Hennicke (R.), Quant. Analyse organ. Gemische mit Hilfe des Refraktometers 298.
Tsalapatani (L.), Nachw. der Methylamine neben Ammoniak 299.
Legler (L.), Milchsäurebest. in Most und Zucker haltenden Fll. 299.
Prinsen-Geerligs (H. C.) u. Van West (W.), Best. des festen Stoffes in Säften, Abkochungen und Sirupen mittels des Refraktometers 300.
Pellet (H.), Polarisation Clerget 300.
Rousset (H.), Normalgewicht oder -gefäß 300.
Gastine (G.), Nachw. von Reis- u. Maismehl im Weizenmehl 300.
Wauters (J.), Milchanalysen 300.
Friese (W.), Best. von Formaldehyd in Milch 301.

Fuld (E.) u. Levison (L. A.), Pepsinbest. mittels der Edestinprobe 301.
Vieth (P.), Reine oder verfälschte Butter 301.
Funke (P.) & Co. u. Hesse, Butterunters. 301.
Paraschtschuk (S.), Reichert-Meisslsche Zahl der Butter 302.
Wauters (J.), Nachw. von Cocosfett 302.
Rocques (X.), Analyse von Alkoholen und Branntweinen 302.
Will (H.), Betriebshefe 302.
Kayser (R.), Best. des Gehalts an Farbstoffen in Safran 303.
Pelet (L.) u. Garuti (V.), Best. von bas. Farbstoffen mittels saurer Farbstoffe 303. — Best. von bas. Farbstoffen mittels einer Lg. von J in KJ 303.
Van der Haar (A. W.), Extr. hydrastis fluidum 303.
Heyl (G.), Extr. Hydrastis fluidum 304.
Schorlemmer (K.) und Sichling (H.), Gerbstoffanalyse 304.
Reed (H. C.), Filtration der Gerbstofflagg. 304.
Jean (F.), Titration des Tannins durch Jodlg. 304.
Alden (F. W.), Feuchtigkeit in Dégras und Moellon 304.
Herzfeld (H.), Terpentinöl u. Ersatzmittel 305.
Lami (P.), Best. von Arzneimitteln 305.

Technische Chemie.

Bruns (W.), Schraubenfilter 306.
Weigmann (H.), Pasteurisierapp. des Molkereigewerbes 306.
Pelet (L.) u. Corni (G.), Darst. der Alkalinitrite 306.
Rohland (P.), Plastizitätsgrad der Tone 306.
Sadtler (S. S.), Zement 307.
Pellet (H.), Gebrauch des Phenolphthaleins in der Verfolgung des Ganges des Alkalinität in Säften während ihrer Konzentration 307.
Lintner (C. J.), Hopfen in der Brauerei 307.
Hoffmann (J. F.), Gerstentrocknung auf der Darre 307.
Suida (W.), Verhalten von Kieselsäure und Silicaten gegen Farbstofflsgg. 308.
Schneider (J.) u. Kunal (G.), Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskope 308.
Minajew (W.), Erhöhtes Anfärben der mercerisierten Baumwolle 308.
Lumière (A. und L.) und Seyewetz (A.), Entw. der Autochromplatten 308.
Lehmann (H.), Direktes Verfahren der Farbenphotographie 309.
Stenger (E.), Schichtdicke, Empfindlichkeit und Farbenwiedergabe bei sensibilisierten Bromsilber-Gelatineplatten 309. — Autochromplatte 310.
Prost (E.), Erniedrigung des Aschengehaltes der Steinkohle auf elektromagnetischem Wege 310.
Hase, Lübecker Gasfernleitungen 310.

Patente.

Stadler (W.), Extraktion von Materialien mit flüchtigen Lösungsmitteln 311*.
Stroh (H.), Lösen und Ausscheiden von Gas in Fll. 311*.
Capron (F.), Anreichern von Wassergas oder Gichtgas 312*.
Winand (P.), Mischen von Fll. und Gasen 312*. — Stickstoffdioxyd 317*.
Société anonyme métallurgique, Procédés de Laval, Ausführung chem. Rkk. durch tangentiales Einblasen eines die Rk. auslösenden Gasstromes 312*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Krystallisiertes Natriumhydrosulfithydrat 313*.
Borchers (W.) u. Beck (E.), Hydride aus Metallsalzen 313*.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Herst. schwefliger S. durch Verbrennen von S 314*.
Fromont (L. G.), Bleikammer 314*.
Schollmeyer (G.), Verarbeitung von $CaCl_2$ auf HCl und CaF_2 314*.
Wolfenstein (R.) und Boeters (O.), Konzentration von HNO_3 315*.
Gaillard (A.), Konzentrieren von H_2SO_4 315*.
Riedel (J. D.), Aktiengesellschaft, Herst. von wasserhaltigen Aluminatsilicaten 315*.
Walter (A.), Gewinnung von geschmolzenem S und Schwefelblüte aus Schwefelmineralien 315*. — Gleichzeitige Gewinnung von S beim Rösten von Schwefelmineral 316*.
Köhler (H.), Fein verteilter S 316*.
Bender (O.), Stickstoffsauerstoffverbb. 316*.
Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Darst. von HNO_3 oder Stickstoffoxyd aus Luft 316*.
Chemische Fabrik Schlempe, Ätzalkalifreie Alkalicyanide 318*.
Thiel (B.), Sättigungsapp. für Herst. von schwefelsaurem Ammoniak 318*.
Bauer (E.), Hochprozentige Pottasche aus Schlempekohle 318*.
Billitzer (J.), Elektrolyse von Chloralkalien 318*.
Chemische Werke Hansa, G. m. b. H., Amide der höheren Fettsäuren 320*.
Bemberg (J. P.), Akt.-Ges., Ameisensäureester der Cellulose 320*.

Namenregister.

Acheson, E. G. 210.
Ackermann, D. 282.
Alden, F. W. 304.
Alvisi, U. 286.
Angerer, E. 198.
Arnold, H. D. 197.
Ascher, E. 235.
Bader, W. 263.
Baker, H. B. 207. 210.
Baker, M. 210.
Bang, I. 267.
Barker, T. V. 268.
Bauer, E. 318.
Baumgarth, R. 232
Bechhold, H. 193.
Beck, E. 313.

Becquerel, J. 196.
Becquerel, P. 272.
Bellucci, I. 213.
Bemberg, J. P., Akt.-Ges. 320.
Bender, O. 316.
Bennett, A. H. 207.
Bertrand, G. 296.
Beveridge, H. H. 244.
Beythien, A. 298.
Bieber, A. 253.
Billitzer, J. 318.
Bimbi, F. 218.
Bindschedler, E. 216.
Blanc, G. 255.
Bocchi, O. 275.
Bökmann, G. 217.
Boeters, O. 315.
Bordas, F. 288.
Borchers, W. 313.
Borsche, W. 247.
Bottazzi, F. 274.
de Bourgade de la Dardye, E. 282.
Brown, J. C. 241.
Brunel, L. 209.
Bruns, W. 306.
Buckney, F. 263.
Bülow, C. 260.
Burr, A. 280.
Buttenberg, P. 281.
Cady, W. G. 197.
Caldwell, K. S. 261.
Calugareanu, D. 276.
Capron, F. 312.
Carnevali, F. 213.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 314.
Chem. Fabrik Schlempe 318.
Chem. Werke Hansa, G. m. b. H. 320.
Chevalier, J. 270.
Chocensky, K. 269.
Chrystall, E. R. 245.
Coca 273.
Colley, A. 206.
Collie, J. N. 245. 246.
Coppock, J. B. 222.
Corni, G. 306.
Cornu, F. 288.
Crichton, D. C. 222.
Crowther, J. A. 198.
Daire, P. 281.
Danilewsky, B. 279.
Dard 293.
Denigès, G. 292.
Dittrich, M. 297. 298.
Doelter, C. 288.
Döring, Th. 291.
Dornic, P. 281.
v. Dungern 273.
Duyk 297.
Ernest, A. 269.
Fairlie, F. W. 199.
Fallada, O. 284. 287.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 313.
v. Fedorow, E. 289.
von Feilitzen, H. 287.
Fischer, H. 211.
Fleig, C. 283.
Forster, M. O. 257.
Franklin, E. C. 209.
Fredenhagen, C. 189.
Freund, S. 297. 298.
Freundlich, H. 193.
Frey, E. 274. 275.
Friese, W. 301.
Fromont, L. G. 314.
Fuld, E. 301.
Funke, P. & Co. 301.
Gaede, W. 189.
Gaillard, A. 315.
Gaillard, L. 221.
Garuti, V. 303.
Gastine, G. 300.
Gaubert, P. 288.
Gaultier, R. 270.
Gehlhoff, G. 202.
Geiger, L. 200.
Gerrard, A. W. 283.
Goldberg, I. 244.
Goldsmith, E. 291.
Gregory, A. W. 295.
Grün, A. 216.
Guichard, M. 216.
Guth, F. 281.
Hantzsch, A. 242. 261.
Hase 310.
Henderson, A. 199.
Henderson, G. G. 254.
Hennicke, R. 298.
Henry, L. 222. 224. 231.
Herbst, K. 285.
Herweg, J. 197.
Herzfeld, H. 305.
Hesse 302.
Heyl, G. 304.
Hibbert, H. 230.
Höber, R. 192.
Höft, H. 280.
Hoffmann, J. F. 307.
Hundeshagen, F. 294.
Iwanowski, D. 269.
Jackson, Th. 257.
Javillier, M. 296.
Jean, F. 304.
Jeanbrau, E. 283.
Joffe, A. 197.
Jones, H. O. 263.
Katayama, M. 239.
Kauffmann, H. 241.
Kayser, R. 303.
Keppeler, G. 285.
Kerschbaum, F. 212.
Klemann, E. 260.
Köhler, H. 316.
Kötz, A. 252. 253.
Kohler, E. P. 225.
Kovchoff, J. 270.
Kraus, Ch. A. 209.
Kremann, R. 212.
Kühn, G. 265.
Kunz, J. 198.
Kunzl, G. 308.
Kurbatow, V. 208.
Kutscher, Fr. 282.
Labhardt, H. 268.
Lami, P. 305.
Laue, M. 211.
Lazarew, P. 200.
Lazennec, L. 233.
Leder, F. 201.
Legler, L. 299.
Lehmann, H. 309.
Leprince, M. 270.
Levison, L. A. 301.
Levy, M. A. 276. 277. 278.
Lewis, G. N. 203.
Lewis, H. F. 212.
Lintner, C. J. 307.
Löb, A. 194.
Loeb, J. 275.
Löwe, F. 190.
Löwensohn, M. 262.
Lumière, A. 308.
Lumière, L. 306.
Lüdtke, H. 204.
Maas, J. 217.
Mache, H. 204.
Maisel, S. 293.
Manchot, W. 211.
Martens, F. F. 211.
Mascarelli, L. 252.
Masson, J. 282.
Mayer, A. 192. 284.
Mazzucchelli, A. 218.
Mc Callum, J. 295.
Mc Kenzie, A. 249.
Mezger, O. 281.
Michael, A. 230.
Minajew, W. 308.
Morgan, J. L. R. 204.
Moureu, Ch. 233. 264.
Müller, A. 239.
Müller, H. 267. 268.
Müller, H. A. 249.
Murschhauser, H. 219.
Nef, J. U. 236.
Neuberg, C. 235.
Neumann, W. 296.
Nierenstein, M. 259.
Oberhoffer, P. 212.
Opitz, K. 285.
Osann, A. 289. 290.
Ostrogovich, A. 266.
Ostwald, W. 275.
Oudenampsen, J. 189.
Owen, P. T. 204.
Paal, C. 265.
Paladino, R. 274.
Paraschtschuk, S. 302.
Patterson, Th. St. 199.
Pelet, L. 303. 306.
Pellet, H. 300. 307.
Pestalozza, U. 252.
Peters 213.
Petersson, W. 291.
Pflüger, A. 302.
Pflüger, E. 278.
Posner, Th. 231.
Prandtl, W. 219.
Prinsen-Geerligs, H. C. 300.
Prost, E. 310.
Rahn, O. 293.
Raman, C. V. 192.
Rankin, I. G. 189.
Raper, H. St. 223.
Raschig, F. 204.
Rebenstorff, H. 206.
Reed, H. C. 304.
Reh, A. 267.
Renk 280.
Repiton, F. 295.
Revington, S. M. 189.
Reynolds, H. 214.
Richter, P. 211.
Riedel, J. D., Aktiengesellschaft 315.
Rocques, X. 302.
Rohland, P. 306.
Rousset, H. 300.
Sadtler, S. S. 307.
Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft 316.
Sand, J. 217.
Sano, T. 279.
Sarasin, E. 199.
Savarè, M. 274. 283.
Schäfer, E. A. 279.
Schaeffer, G. 192.
Schmitt, Ch. 234.
Schneider, J. 308.
Schollmeyer, G. 314.
Scholtze, K. 242.
Schorlemmer, K. 304.
Schroeder, G. 276.
Schwalbe, C. G. 239.
Schwarz, A. 253.
Sebelien, J. 286.
Seyewetz, A. 308.
Sherry, R. H. 200.
Shinn, F. L. 196.
Sichling, H. 304.
Silbermann, T. 266.
Siscoew, C. 244.
Skinder, V. 220.
Smith, A. R. 250.
Smithells, A. 204.
Société anonyme métallurgique, Procédés de Laval 312.
Spangenberg, A. 285.
Specht, B. 190.
Stadler, W. 311.
Steele, B. D. 195.
Stenger, E. 309. 310.
Stevens, A. B. 270.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 3. 22. Januar.

Apparate.

S. M. Revington u. I. G. Rankin, *Ein einfach konstruiertes Wasserstrahlgebläse.* Der App. besteht aus einer Glasflasche von ca. 4 l Fassungsvermögen, die durch einen vierfach durchbohrten Korkstopfen verschlossen ist; durch denselben hindurch führen zwei heberartig gebogene Glasröhren zum Ausguß, ein drittes Rohr dient zum Ableiten der Luft, wogegen in der vierten Durchbohrung ein weites, kurzes, in der Mitte verengtes Glasrohr angebracht ist, in welches das W. aus der Leitung in der Weise eintritt, daß es auf die Seitenwand des Rohres über der Verengung aufströmt. (Chem. News **96**. 259—60. 29/11. 1907.) HENLE.

W. Gaede, *Verbesserung an der rotierenden Quecksilberluftpumpe.* Die vom Vf. konstruierten rotierenden Porzellanquecksilberluftpumpen (Physikal. Ztschr. **6**. 758; C. **1906**. I. 1) zerbrechen leicht, wenn man nach dem Evakuieren unvorsichtig Luft in die Pumpe treten läßt, u. das Quecksilber auf beiden Seiten in dem engen Kanal zwischen den beiden Porzellanwänden der Trommel hochsteigt. Ein Ersetzen des Porzellangefäßes durch Eisen empfiehlt sich nicht. Versieht man aber den äußeren Porzellanmantel der Trommel mit Sicherheitsöffnungen, die durch ein um den Trommelumfang gelegtes Gummiband gemeinsam geschlossen gehalten werden, so kommt die schädliche Stoßwrkg. nicht zustande. Die Gummiventile beeinflussen die Erzeugung der extrem hohen Vakua nicht. Ferner ist die Reinigung der Trommel jetzt erleichtert, und sind die Kanäle noch weiter verengt, so daß die Gefahr, Luft aus dem Vorvakuum in das Vakuum zu verschleppen, geringer geworden ist. Bezugsquelle: E. LEYBOLD Nachf., Köln a/Rh. (Physikal. Ztschr. **8**. 852—53; Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 639—41. 15/11. [18/9.*] 1907. Freiburg i/B.-Dresden.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Oudenampsen, *Destillieren im Vakuum.* Aus einem großen, im Luftbade stehenden Rundkolben *A*, in den man durch eine Glasröhre mit Hahnverschluß immer neue Destillationsflüssigkeit saugen kann, geht das Destillat in einen zweiten ebensolchen, aber gekühlten Rundkolben *B* über, der durch einen Rückflußkühler hindurch mit der Luftpumpe in Verb. steht. Außerdem ist dieser Kolben *B* noch mit einem dritten Kolben *C* durch Hahnglasröhre verbunden, um Fraktion für Fraktion aus ihm entfernen zu können, ohne den *Apparat* auseinander nehmen zu müssen. Man schließt zu diesem Zwecke alle Öffnungen am Kolben *C* und öffnet den Verbindungshahn nach *B*. Dadurch wird auch Kolben *C* evakuiert und das Destillat aus *B* beim Abstellen der Luftpumpe und Öffnen des Hahnes bei *A* von der äußeren Luft nach *C* gedrückt. Aus *C* läßt es sich auf einfache Weise heraushebern. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1378—80. 23/11. [Okt.] 1907. Zutphen.) LEIMBACH.

C. Fredenhagen, *Ein fahrbarer Regulierwiderstand für Laboratoriumszwecke.* Der Regulierwiderstand besteht aus 21 hintereinander geschalteten Einzelwider-

ständen, die auf 5 Gruppen so verteilt sind, daß die Summe der Widerstände einer Gruppe gleich einem einzelnen Widerstande der vorhergehenden Gruppe ist; die Gruppen enthalten daher 5 Widerstände zu je 0,05, 4 zu 0,25, 4 zu 1, 4 zu 4 und 4 Widerstände zu 16 Ohm. Außerdem ist der letzte Widerstand jeder Gruppe durch angelötete Kupferdrähte in 4 oder 5 Unterabteilungen geteilt, die durch besondere Kurbeln kurz geschlossen werden können. Der Vorteil dieses Systems gegenüber den gewöhnlichen Dekadeneinteilungen beruht auf der empfindlichen Regulierfähigkeit bei relativ kleiner Zahl von Einzelwiderständen und geringem Gesamtgewicht. Die Widerstände sind aus Nickelin; die größeren können direkt an die Lichtleitung von 220 Volt angelegt, die kleinsten bis 100 Amp. beansprucht werden. Der Widerstand ist gesetzlich geschützt und wird von A. Dornfeld, Leipzig, angefertigt. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 749—51. 22/11. [Oktober.] 1907. Leipzig. Theor.-Phys. Inst.) Sackur.

A. Stroman, *Ein Demonstrationselement und eine Spannungsbatterie.* Vf. hat ein Cu-H_2SO_4-Zn-Element mit leicht verstell- und verschiebbaren, auch gegen Kohle- und Pb-Platten auswechselbaren Metallplatten konstruiert. Über dem aus festen Stangen hergestellten, nur beim Einstecken eines Messingstöpsels tatsächlich geschlossenen Schließbogen steht eine Magnetnadel, unter ihm hängt ein Magnet. Mit diesem *Element* und einer entsprechenden *Batterie* entwickelt Vf. die Grundbegriffe des elektrischen Stromes. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 361—64. Nov. 1907. Friedberg in Hessen.) Leimbach.

F. Löwe, *Über einen Spektralapparat mit fester Ablenkung.* Ein Spektralapp. mit unbeweglichem Fernrohr hat für viele Versuchsanordnungen große Vorteile. Das Prismensystem lenkt, wenn es gedreht wird, der Reihe nach jede Farbe um denselben Betrag ab. Als Prisma empfiehlt sich das Abbesche mit einer inneren totalen Reflexion. Es werden zwei solche Prismen mit konstanter 60°-Ablenkung verwendet. Dadurch wird die Dispersion verdoppelt, und ist das Fernrohr bei richtiger Anordnung der Prismen dem Kollimator parallel. Für ultraviolettes Licht müssen zweiteilige Quarzprismen nach Straubel verwendet werden, die vollkommen frei von Doppelbrechung sind. Der *„festarmige Spektralapparat"* vereinigt in sich einen Monochromator, ein Spektroskop u. einen Spektrographen. (Physikal. Ztschr. **8**. 837—40. 15/11. [17/9.*] 1907. Jena-Dresden.) W. A. Roth-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Vorländer, *Über Polymorphie der Flüssigkeiten.* Da *der krystallinisch-flüssige Zustand* chemisch-konstitutiver Natur ist, liegt die Annahme nahe, daß die verschiedenen fl. Formen stereoisomer sind. Doch trifft dies nicht zu. Der krystallinisch-flüssige Zustand geht durch Verzweigung des Moleküls verloren. Mannigfache Verss., krystallinisch-flüssige Acetylenderivate darzustellen, mißlingen; schließlich gelingt es bei den Acylderivaten des *Dioxytolans*: das *Diacetat* des *Dioxytolans* ist monotrop-krystallinisch-flüssig, das *Dibensoat* enantiotrop-krystallinisch-flüssig (I. F. 214°, II. F. 254°). Die Tolanderivate unterscheiden sich in ihren Eigenschaften kaum von den Stilbenderivaten; d. h. der Übergang von der zweifachen zur dreifachen Bindung wird am krystallinisch-flüssigen Zustand **nicht** bemerkbar. Stereoisomerie nach Art der Fumar- und Maleinsäure kann für die Erklärung der krystallinisch-flüssigen Modifikation nicht in Frage kommen.

Zu einem ähnlichen negativen Resultat führt die Unters. der DE. (gemeinsam mit **B. Specht**). *Anisalaminosimtsäureäthylester* wird zwischen 86 und 145° im

amorph-flüssigen, in zwei krystallinisch-flüssigen u. im krystallinisch-festen Zustand auf seine DE. untersucht. Die Zahlen schwanken wenig: zwischen 95 u. 145° nur zwischen 4,97 u. 5,40, während sich chemisch-konstitutive Änderungen sonst entschiedener ausprägen. 2 Übergangspunkte amorph-flüssig : krystallinisch-flüssig I, sowie krystallinisch-flüssig I : II bei 138 und 117° treten in den Dielektrizitätskonstanten hervor, indem Änderungen um etwa 0,2 auftreten. Der Übergangspunkt krystallinisch-flüssig II : krystallinisch-fest (108°) macht sich nicht bemerkbar. Der Vf. schließt aus der Kleinheit dieser Änderungen, daß der Körper im amorph-flüssigen u. krystallinisch-flüssigen Zustand die gleiche chemische Konstitution hat.

Eine große Zahl von optischen Beobachtungen deutet darauf hin, daß wahrscheinlich alle *anisotrop-flüssigen Krystalle* optisch einachsig (tetragonal oder hexagonal sind, während dieselben Verbb. im krystallinisch-festen Zustand meist monoklin oder rhombisch sind. Die *krystallinisch-flüssigen Körper* haben also meist einen höheren Grad von Symmetrie als die entsprechenden krystallinisch-festen. Ferner haben sie im weiteren Sinne eine Art von Isomorphie miteinander: die lineare Struktur. — Bei *aromatischen Verbindungen* begegnet man 2 Hauptformen: Krystalltropfen u. fl. Stäbchen, bezw. Blättchen; zur ersteren Gruppe gehören die krystallinisch-flüssigen *Carbonsäureester*. Die *Zimtsäureesterderivate* haben ein besonders hohes Krystallisationsvermögen. Eine Gruppe von ihnen zeigt die Erscheinung der Isodimorphie (zähflüssige Stäbchen u. dünnflüssige Tröpfchen). Beim *Benzoat des Oxybenzalaminozimtsäureäthylesters* scheinen drei krystallinisch-flüssige Phasen aufzutreten. Ersetzt man die Äthylgruppe durch Methyl, so ändern sich vielfach die Erscheinungen wesentlich. Die Gruppen: N=N, CH=N, N—N, CH—N können

sich vielfach isomorph vertreten. Bei den krystallinisch-flüssigen Substanzen zeigt sich die Morphotropie darin, daß die Moleküle eine geringere oder größere Tendenz haben, in den krystallinisch-flüssigen Zustand überzugehen u. darin zu verbleiben. Mit der chemischen Zus. ändert sich das Existenzgebiet der krystallinischen Fl., wie an mehreren Tabellen (s. Original) gezeigt wird. Bei Fll. sind die Verhältnisse bezüglich der Isomorphie und Morphotropie ähnlich wie bei festen Körpern.

Aus dem *krystallinisch-flüssigen Zustand* eines *Benzolderivates* kann man unbedenklich auf die Parasubstitution schließen, wie an zahlreichen Beispielen gezeigt wird (s. Original).

Das Hydroxyl des für sich nicht krystallinisch-flüssigen *Cholesterins* hat in den krystallinisch-flüssigen Acetyl- und Benzoylverbb. Ähnlichkeit mit einem Phenolhydroxyl.

Es gibt krystallinisch-flüssige Substanzen, welche in der Hitze bei Atmosphärendruck keinen zweiten F. haben, weil sie vor dem völligen zweiten Schmelzen im krystallinisch-flüssigen Zustand sublimieren (*Dinitrodibenzal-p-phenylendiamin* über dem Gebläse zwischen zwei Deckgläsern). Füllt man den Raum zwischen den beiden Gläsern ganz mit geschmolzener und wieder erstarrter Substanz und erhitzt nur die Mitte, so steht hier die Fl. unter dem hohen Druck des eigenen Dampfes; in diesem Fall wird der Klärungspunkt erreicht. Andere Fll. sublimieren deutlich vor Erreichung des zweiten F. Auf keinem Gebiete besteht zwischen dem festen u. fl. Aggregatzustand ein wesentlicher Unterschied. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4527—37. 23/11. [17/10.] 1907. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

D. Vorländer, *Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Krystalle*. Eine Reihe von bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß die fl. Krystalle optisch-einachsig sind. Diese Beobachtungen betreffen: 1. die Doppelbrechung; 2. die Krystalltropfen der *p-Azoxyphenoläther*, die abgerundete Kanten u. Flächen zeigen, sind nach den Abbildungen in Lehmanns Buch optisch einachsig; 3. die Aus-

löschung ist gerade und die Auslöschungsrichtung parallel der Hauptachse; 4. die fl. Krystalle von *Azoxybromsimtsäureester* hat Vf. kürzlich (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 363; C. **1907**. I. 340. 1775) als fl. Krystalle mit geraden Kanten u. Winkeln erhalten: unter bestimmten Bedingungen konnte er völlig entwickelte fl. Bipyramiden mit quadratischen Basen unterscheiden, die sehr wahrscheinlich dem tetragonalen System angehören und optisch einachsig sind.

Außerdem ist es dem Vf. nunmehr gelungen, von den fl. Krystallen des *Anisalaminozimmtsäureester* im konvergenten polarisierten Licht Achsenbilder zu erzeugen, u. zwar entsteht beim Übergang vom isotropen in den dunkelanisotropen Zustand ein schwarzes Kreuz mit konzentrischen, farbigen Ringen, ganz analog wie bei optisch einachsigen Krystallen. Allerdings öffnet sich das Kreuz schon bei geringer Drehung des Objekts. Diese Achsenbilder bilden einen neuen Beweis dafür, daß hier wirklich fl. Krystalle vorliegen, und daß dieselben einachsig sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 166—70. 26/11. [Sept.] 1907. Halle a. S.) BRILL.

C. V. Raman, *Die Krümmungsmethode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten.* Nach LORD KELVIN kann man aus dem Krümmungsradius an der tiefsten Stelle eines hängenden Tropfens die Oberflächenspannung berechnen; hierzu ist die Kenntnis der x-, y-Koordinaten verschiedener Punkte der Oberfläche notwendig. Ihre Ausmessung gelingt genau u. bequem, wenn man den hängenden Tropfen auf eine Platte photographiert, die vorher mit einem Koordinatensystem versehen ist. Für reines destilliertes *Wasser* von 30° ergab sich auf diese Weise eine Oberflächenspannung von 76 Dynen/ccm. HALL (Philos. Magazine **1893**) hatte den abweichenden Wert 71,3 angegeben. (Philos. Magazine [6] **14**. 591—96. Nov. 1907. Physical Lab. Presidency College. Madras.) SACKUR.

André Mayer, **G. Schaeffer** und **E. Terroine**, *Einfluß der Reaktion des Mediums auf die Größe kolloidaler Teilchen.* Vff. zeigen, daß der Zusatz einer Spur Alkali die Wrkg. hat, kolloidale Teilchen in einer positiven Lsg. zu vergrößern, in einer negativen zu verkleinern. Der Zusatz von SS. wirkt umgekehrt. Die Vergrößerung läßt sich nachweisen aus dem Übergang einer stabilen Lsg. in eine unstabile Suspension mit schließlicher Ausscheidung, aus dem optischen Verhalten gegenüber dem einfallenden u. diffus zerstreuten Licht u. aus den Erscheinungen im Ultramikroskop. Vff. machen ihre Beobachtungen an kolloidalen Metalllsgg. — Vergrößerung durch Zusatz von SS. — an As_2S_3 u. HgS, die sich ebenso verhalten, während in Ferrihydroxydlsgg. Alkali die Vergrößerung hervorruft. Auch Seifen, Farbstoffe und Indicatoren, Alkaloide, Stärke, Eiweiß u. Emulsionen von Lecithin, Mastix usw. zeigen gleiches Verhalten. Auch wenn man negativ kolloidale Lsgg. mit Alkali oder positiv kolloidale Lsgg. mit S. versetzt der Dialyse unterwirft, läßt sich die Vergrößerung bis zur Ausfällung erzielen. Wenn man die elektrische Polarität eines *Kolloids* in einer Lsg. kennt, kann man demnach wissen, ob eine saure oder alkal. Rk. des Mediums den kolloidalen Zustand haltbarer macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 918—20. [25/11. 1907.*].) LÖB.

Rudolf Höber, *Zur Kenntnis der Neutralsalswirkungen.* In sehr eingehenden Versuchsreihen, deren Wiedergabe auszugsweise nicht angängig ist, wird gezeigt, daß die *Neutralsalswrkgg.* in homogenen und kolloidalen Systemen hochgradig *abhängig* sind *von der Reaktion* der Systeme. Bei saurer Rk. ist die Stufenfolge der einzelnen Kationen u. Anionen, welche den Grad ihrer Wrkg. bemißt, gerade umgekehrt, wie bei alkal. Rk. Bei saurer Rk. lautet die Stufenfolge: Cs<Rb<K<Na<Li und SO_4<Cl<Br<J, bei alkal. Rk. lautet sie: Li<Na<K<Rb<Cs und J<Br<Cl<SO_4. Bei annähernd neutraler Rk. kommen gelegentlich unregelmäßige

Reihen vor, welche als Übergangsreihen zwischen den genannten Endreihen aufzufassen sind. Die Verss. beziehen sich auf Ovalbumin, Serumalbumin, Lecithin, auf die Säurekatalyse u. die Esterverseifung u. auf *Löslichkeitsbeeinflussungen*. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 35—64. Dez. 1907. Zürich. Physiolog. Inst. d. Univ.) LÖB.

H. Bechhold, *Ultrafiltration*. (Biochem. Ztschr. **6**. 379—408. — C. **1907**. II. 661. 1374.) RONA.

Morris W. Travers, *Über Adsorption und Okklusion. Die Natur der sogenannten festen Phase*. Gelegentlich der Arbeit von FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 385; C. **1907**. I. 441) resümiert Vf. seine, in seinen Arbeiten über Adsorption (cf. Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 9; C. **1907**. II. 571) ausgesprochene Theorie der Adsorption und Okklusion. Er nimmt an, daß (vielleicht infolge B. abnormer Oberflächenbedingungen) der Stoff in der festen Phase, in einer amorphen Substanz, gelöst wird, und daß Diffusion des gel. Stoffes in den festen Körpern stattfindet, die zur B. einer schließlich stationären Diffusionssäule führt. Für solche Lagg. darf der Ausdruck „*feste Lösungen*“ nicht angewendet werden, vielmehr sollte dieser Ausdruck streng auf isomorphe Gemische beschränkt werden, d. h. auf homogene Gemische, die selbst krystallinisch sind, und deren Bestandteile ähnliche Krystallform besitzen. Adsorption erfolgt aber nur durch Lag. in einer amorphen Substanz.

Diese Anschauung über Adsorption stimmt mit allen bisherigen Beobachtungen überein. Die Adsorption von Wasserdampf, Farbstoffen usf. durch Baumwolle, Wolle etc., die Adsorption von Gasen durch Holzkohle oder durch Palladiumblech folgen alle ähnlichen Exponentialgesetzen u. lassen sich, ebenso wie die Adsorption von Helium und anderen Gasen in Mineralsubstanzen, durch B. einer Lag. in dem amorphen Stoff erklären. Damit stimmt überein, daß das Absorptionsvermögen von Holzkohle um so geringer wird, je höher sie erhitzt wird, wahrscheinlich weil durch das Erwärmen die amorphe (gewissermaßen fl.-starre) Substanz in eine krystallinische Form übergeführt wird. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Adsorption von Stoffen aus Lagg. durch Ndd. während der Fällung. Bariumsulfat z. B. fällt amorph aus, aber die Adsorption von gleichzeitig anwesendem Fe-Salz erfolgt nicht rasch genug vor dem Krystallinischwerden, also nicht bis zum Gleichgewichtspunkt.

Der Einfluß der *Temperatur* auf die *Adsorption* ist durchaus nicht gering, wie FREUNDLICH behauptet, sondern entspricht, z. B. bei Gasen, für mäßig hohe Temperaturen dem HENRYschen Gesetz. Auch ist es nicht richtig, daß, wie FREUNDLICH behauptet, die Adsorption von der Natur des absorbierenden Materials unabhängig ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 241—48. 26/11. [Mai.] 1907. Kalkutta.) BRILL.

H. Freundlich, *Bemerkungen zu der Abhandlung von M. W. Travers: „Über Adsorption und Okklusion“*. (cf. vorstehendes Ref.) Vf. stellt richtig, daß er niemals behauptet hat, daß die Adsorption von der Natur des adsorbierenden Materials unabhängig sei, sondern nur, daß die Reihenfolge, in der verschiedene Stoffe adsorbiert werden, von der Natur des festen Körpers unabhängig ist. Von dieser Regel sind Ausnahmen wohl möglich, ihre allgemeine Gültigkeit aber ist durch die Arbeiten von FREUNDLICH und LOSEV (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 284; C. **1907**. II. 271) bewiesen worden. — Was den *Temperatureinfluß* betrifft, so gibt Vf. zu, daß derselbe beträchtlich ist, und er zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit für die *Adsorption* von Essigsäure in wss. Lag. durch Kohle ungefähr dieselbe ist wie die der Adsorption von CO_2-Gas durch Holzkohle, was wieder die völlige Analogie zwischen den Adsorptionserscheinungen von Gasen mit denen in Lagg. bestätigt.

Was die Theorie der Adsorption anbelangt, so stimmt Vf. der Ansicht TRAVERS zu, daß es sich um B. von Legg. in der festen Phase und um Oberflächenvorgänge handelt. Nur glaubt er im Gegensatz zu TRAVERS, daß für gewöhnlich die Oberflächenverdichtung das Wesentliche ist und die B. von *„festen Legg."* nur sekundär in Betracht kommt, und erst bei höheren Temperaturen auch die Lösungsvorgänge in den Vordergrund rücken (daher dann z. B. bei 100° das Adsorptionsgleichgewicht für Holzkohle-CO_2 sich langsamer einstellt). (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 249—54. 26/11. 1907.) BRILL.

Walter P. White, *Spannungsmessungsschaltung, insbesondere für hohe Temperatur und thermoelektrische Arbeit.* Die Schaltungsanordung ist so getroffen, daß Schnelligkeit und Genauigkeit der Ablesung gesichert sind, wie sie bei der Beobachtung von Silicatschmelzen notwendig u. durch Pyrometer u. Widerstandsthermometer nicht zu erreichen sind, während Thermoelement mit Spannungsmessung zum Ziele führen. Wichtig ist für konstante Galvanometerempfindlichkeit durch Einschaltung von konstantem Widerstand in den Nebenschluß des Spannungsmessers zu sorgen. Die Gesamtschaltung und deren Begründung wird im Original ausführlich behandelt. (Sonderabdruck aus Physical Review **25**. 334—52. Nov. [3/6.] 1907. Washington. CARNEGIE Inst. Geophysic. Lab.) MEUSSER.

Ch. M. Van Deventer u. H. Van Lummel, *Aluminium und die Spannungsreihe.* Während man nach 1893 in der Spannungsreihe der Metalle das Al dem Zn folgen ließ, schreibt man die Reihe seit den Arbeiten NEUMANNs (Ztschr. f. physik. Ch. **14**. 217; C. **94**. II. 143): Mg, Al, Mn, Zn etc. Auch nach Unterss. der Vff. spricht das chemische Verhalten des amalgamierten Al dafür, ferner die Stromstärke einer Zn-Säure-Al-Zelle, die auf den Einfluß eines halbisolierenden Häutchens hinweist, und die Stromrichtung bei Verwendung von verschiedensten Metallelektroden, darunter auch Elektroden aus amalgamiertem und nicht amalgamiertem Zn. Vff. erklären das anormale, elektrische Verhalten des Al mit dem Prinzip des durchlässigen Isolators, als welcher das Oxydhäutchen um das Metall wirkt, und der dadurch bedingten Änderung in den verschiedenen Potentialabfällen des Systems. Wie durchlässige Isolatoren wirkten auch Äthyl- und Propylalkohol mehr oder weniger mit W. und S. verunreinigt, durch deren Verwendung als Zellenflüssigkeiten es z. B. gelang, das normale Stromverhalten zwischen Mg u. Zn umzukehren. Einem Thermostrom kann man diese Umkehrung nicht zuschreiben. (Chemisch Weekblad **4**. 771—81. 23/11. [Sept.] 1907. Weltevreden.) LEIMBACH.

Julian Zedner, *Die Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. Einige Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn F. Foerster über die Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxydsammler.* (Vergl. Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 414; C. **1907**. II. 570.) Vf. hält im Gegensatz zu FOERSTER (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 809; **12**. 463; C. **1906**. I. 17; II. 583) an der Anschauung fest, daß die Überladungserscheinungen an der Nickeloxydelektrode auf einer „Konzentrationspolarisation" und nicht auf der B. von NiO_2 beruhen. Auch zur Best. des Wassergehalts der Elektrode ist die vom Vf. benutzte physikalisch-chemische Methode der analytischen vorzuziehen. Schließlich ist auch der FOERSTERsche Beweis, daß die 2. Entladungsstufe auf die B. eines zwischen Ni_2O_3 und NiO liegenden Oxyds, u. nicht auf Sauerstoffbeladung zurückzuführen sei, nicht als gelungen zu bezeichnen. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 752 bis 755. 22/11. [3/11.] 1907.) SACKUR.

A. Löb, *Eine Deutung der sogenannten Wechselstrompassivität.* LE BLANC u. LÖB hatten beobachtet (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 79; C. **1906**. I. 728), daß geglühte und dann abgeschreckte Cu-Platten durch Wechselstrom weniger aufgelöst

wurden, als geschmirgelte, und hatten diese Erscheinung auf eine Passivität der Elektrode zurückgeführt. Der Elektrodenverlust stellt sich jedoch als Differenz zwischen der Auflösung und der durch den entgegengesetzten Stromstoß hervorgerufenen Abscheidung dar, er wird daher auch durch eine vermehrte Abscheidung verringert. Diese vermehrte Metallabscheidung kann durch eine Erhöhung der Überspannung der Elektrode gegen Wasserstoffabscheidung erklärt werden, u. tatsächlich ruft eine Amalgamierung der Elektrode bei Cu, Zn und Pb, die nachweislich mit einer Vergrößerung der Überspannung verbunden ist, eine Erhöhung der scheinbaren Passivität hervor. Außerdem nimmt die *Passivität* mit abnehmender Wechselzahl ab, während gleichzeitig die mit der *Überspannung* verknüpfte *Metallabscheidung* gegenüber der Auflösung in den Hintergrund tritt. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 789—90. 6/12. [11/11.] 1907. Pforzheim.) SACKUR.

Bertram D. Steele, *Über die Elektrolyse von Salzlösungen in flüssigem Schwefligsäureanhydrid bei niederen Temperaturen.* (Vgl. STEELE, MC INTOSH, Proceedings Chem. Soc. **19**. 220; C. **1904**. I. 72; MC INTOSH, STEELE, Proc. Royal Soc. London **73**. 450; C. **1904**. II. 398; MAGRI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 171; C. **1907**. I. 1381). Der Vf. gelangte bei der *Elektrolyse von Kaliumjodid in fl. SO_2* zu folgenden Resultaten: 1. Wird eine fast gesättigte Lsg. von KJ in SO_2 zwischen Elektroden aus dünnen Platindrähten und mit einer Potentialdifferenz von zwischen 10 u. 20 Volt elektrolysiert, so wird im ersten Augenblick ein Strom von etwa 80 bis 100 Milliampères erhalten. Der Strom beginnt unmittelbar u. rasch zu sinken zu einem solchen von beträchtlich weniger als 1 Milliampère; mit einer Potentialdifferenz von etwa 40 Volt tritt anscheinend Gasentw. ein (möglicherweise Sd. von SO_2), und beim Unterbrechen des Stromes wird eine Polarisationsspannung von über 1 Volt erhalten. — 2. Bei stärkeren Platinelektroden fällt der Strom viel langsamer, aber nach mehreren Stunden auf einen ähnlichen ganz tiefen Wert; in diesem Fall ist eine Polarisationsspannung kaum wahrzunehmen. — 3. Ähnliche Resultate werden mit Quecksilberelektroden erhalten, aber das Sinken des Stromes ist nicht so markant. — 4. Mit Pt- u. Hg-Elektroden scheint der Strom, welcher sehr veränderlich und inkonstant ist, von der Vorbenutzung der Elektroden abzuhängen. — 5. Ein konstanter und kräftigerer Strom kann bei Anwendung von Silber-, Kupfer- oder Eisenkathoden von großer Oberfläche erhalten werden.

6. An der Anode treten folgende Veränderungen ein: bei einer Pt-Anode wird Jod in Freiheit gesetzt und in der umgebenden Lsg. aufgelöst; bei einer Zinkanode wird nicht J frei, und die Lsg. bleibt gelb gefärbt, wahrscheinlich wird ZnJ_2 gebildet u. in der Lsg. aufgelöst; bei einer Fe-Anode wird kein J frei, aber die die Anode umgebende Lsg. wird schwarzgrün gefärbt; bei einer Hg-Anode wird *Mercurojodid gebildet* u. als ein den Strom unterbrechender Beschlag auf der Elektrode abgeschieden. — 7. An der Kathode treten folgende Veränderungen auf: bei Strömen von 20 Milliampères und darüber und einer Pt-Kathode wird ein dunkler, krystallinischer Nd. gebildet, welcher beim Trocknen in einer trockenen SO_2-Atmosphäre weiß wird; kleine Mengen von *Schwefel* sind diesem Absatz beigemischt. Der Absatz hat sehr nahe die Zus. von *Kaliumsulfit*, ist in einigen Fällen jedoch viel reicher an SO_2 gewesen. Bei sehr schwachen Strömen ist die Pt-Kathode immer mit der K_2SO_3-Verb. bedeckt, enthält aber nur wenig, wenn überhaupt, beigemengten S, welcher indes in allen Fällen in der die Kathode umgebenden Lsg. gefunden wurde. Die außergewöhnliche Schnelligkeit, mit welcher der Strom nach den ersten wenigen Momenten fällt, ist durch die Absetzung einer dünnen Schicht von isolierendem S auf der Oberfläche der Kathode zu erklären. Die Absetzung des S wird verhütet bei einer Ag- oder Cu-Kathode; hierbei scheidet sich ein schwarzer Nd. auf der Kathode ab, der wahrscheinlich Ag_2S oder CuS ist, welche beide Leiter

sind. — Eine Abscheidung von metallischem K an der Kathode war bisher nicht wahrzunehmen.

8. In allen Fällen wurde (mittels eines besonderen App.) ein Anwachsen des Widerstandes der die Kathode umgebenden Lsg. gefunden. — In gleicher Weise, wie das Freiwerden von H an der Kathode während der Elektrolyse einer Lsg. von KJ in H_2O anzusehen ist als Kriterium für das Auftreten von Wasserstoff-Kationen in der wss. Lsg., zeigt das Freiwerden von Schwefel an der Kathode das Auftreten von *Schwefel-Kationen* in einer Lsg. von KJ in SO_2 an, u. ebenso ist die B. des K_2SO_3 (?) in diesem System analog der B. von KOH in der wss. Lsg. Eine mögliche Vorstellung der Veränderungen geben folgende Gleichungen:

$$S :: + 4\Theta = S; \quad 4K^{\cdot} + 2O'' + SO_2 = 2K_2SO_3,$$

S und K_2SO_3 setzen sich zusammen an der Kathode ab u. verringern die Leitfähigkeit der Lsg. um die Kathode. — 9. Es wurden die Bedingungen für einen ständigen Strom ausgearbeitet u. ein besonderer App. zur Messung der Ionengeschwindigkeiten in SO_2-Lsg. konstruiert, sowie einige Vorverss. mit diesem App. ausgeführt. (Chem. News **96**. 224—25. 8/11. [29/10.] 1907. Faraday Soc.). BLOCH.

Frederick L. Shinn, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Äthylamin.* Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten gereinigten *Äthylamins* ist ca. $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ bei 0°. — Folgende Salze sind in Äthylamin leicht löslich: *Ammoniumchlorid* (unter Entw. von NH_3), *Lithiumchlorid*, *Silbernitrat* (unter starker Wärmeentw.). — Wenig löslich in Äthylamin sind: *Ferrichlorid*, *Cadmiumjodid*, *Silbercyanid*, *Quecksilbercyanid*. — Unlöslich sind: *Zinnchlorür*, *Kaliumjodid*, *Natriumnitrat*. — Die folgenden Salze reagieren beim Auflösen mit Äthylamin unter B. eines unl. Nd.: *Kobaltochlorid*, *Bleibromid*, *Bleijodid* und *Bleinitrat*.

Für die Best. der Leitfähigkeit in Äthylamin kommen demnach nur die erstgenannten drei Salze in Betracht. Die molekularen Leitfähigkeiten λ sind für Verdünnungen V: *Silbernitrat* für V 0,934, λ 9,062; für V 75,15, λ 2,310. — *Lithiumchlorid* für V 0,511, λ 1,920; für V 0,867, λ 2,384; für V 95,67, λ 0,191. — *Ammoniumchlorid* für V 0,95, λ 4,198; für V 78,76, λ 0,255. — Die molekularen Leitfähigkeiten nehmen also bis zu Verdünnungen von etwa $^1/_{80}$-n. mit wachsender Verdünnung ab. Von da an scheinen die λ-Werte wieder ein wenig zu wachsen, doch dies ist wegen der größeren Messungsfehler unsicher.

Der Vergleich dieser Messungen mit den *Leitfähigkeiten* von Salzen in fl. Ammoniak, Methylamin, Amylamin, Pyridin und Piperidin zeigt zunächst, daß die Leitfähigkeiten des gleichen Salzes ($AgNO_3$) in Äthylaminlsg. kleiner sind als die in Methylamin, aber noch etwa 10 mal größer als in den entsprechenden Lsgg. in Amylamin. Geht man von den Lsgg. in fl. NH_3 aus und vergleicht sie mit den Lsgg. in den homologen primären Aminen, so zeigt sich, daß die Leitfähigkeiten abnehmen, und gleichzeitig, daß der Parallelismus zwischen molekularer Leitfähigkeit und Verdünnung, wie er in fl. NH_3 beobachtet wird, sich beim Fortschreiten in der homologen Reihe mehr und mehr umkehrt. Vf. glaubt, daß eine derartige Änderung des Verhaltens eines und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln durch die elektrolytische Dissoziationstheorie nicht erklärt werden kann, und glaubt mit KAHLENBERG, daß die *Rolle des Lösungsmittels bei dem Transport des elektrischen Stromes* eine gleich aktive ist wie die des gel. Stoffes. (Journ. of Physical Chem. **11**. 537—41. Oktober [18/5.] 1907. Wisconsin. Univ. Lab. of Physical Chem.) BRILL.

Jean Becquerel, *Über die magnetische Rotationsdispersion in der Gegend der Absorptionsbänder.* Vf. hatte (Physikal. Ztschr. **8**. 632; C. **1907**. II. 1652) aus der

DE. und dem Verhältnis der Ladung der Elektronen zu ihrer Masse die Gesamtladung und die Gesamtmasse der verschiedenen Arten absorbierender Elektronen berechnet. In der vorliegenden Arbeit zeigt Vf., daß man aus der Messung der Veränderung des magnetischen Drehungsvermögens innerhalb der auf ein magnetisches Feld empfindlichen Streifen auch auf andere Art, deren theoretische Berechtigung durch VOIGT (Ann. der Physik [3] **67**. 345) erwiesen ist, die *Dielektrizitätskonstante* berechnen kann u. gute Übereinstimmung mit den auf frühere Weise berechneten Daten erhält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 916—17. [25/11. 1907*.].)

LÖB.

W. G. Cady und **H. D. Arnold**, *Über den elektrischen Bogen zwischen Metallelektroden.* Steigert man zwischen Eisenelektroden allmählich die Stromstärke, so verändert sich plötzlich bei einem gewissen kritischen Punkte das Aussehen des Bogens; die genauere Unters. ergab, daß die erste Form des Bogens an die Abwesenheit irgendwelcher Verdampfung an der positiven Elektrode geknüpft ist. Während des Übergangs von der ersten Form zur zweiten findet ein Sinken der Klemmspannung statt. Auch bei Anoden von Kupfer und Silber wird ein ähnlicher kritischer Punkt beobachtet, doch ist er nicht so leicht zu beobachten wie beim Eisen. Die Stromspannungskurve hat bei beiden Formen des Bogens ein ganz verschiedenes Aussehen. Oberhalb des kritischen Punktes, aber bei einer Stromstärke von weniger als 2 Amp., beginnt das positive Ende des Bogens zu rotieren, so daß an der Anode ein leuchtender Ring entsteht. Gleichzeitig wird ein pfeifender Ton wahrnehmbar. Diese Erscheinung ist durch einen periodischen Rückfall in die erste Entladungsform zu erklären. Die übrigen Einzelheiten der Unters. bieten ausschließlich physikalisches Interesse. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 383—411. Nov. [Juli.] 1907; Physikal. Ztschr. **8**. 890—906. Scott Lab. of Physics. WESLEYAN Univ. Middletown. Conn.) SACKUR.

A. Joffe, *Eine Bemerkung zum photoelektrischen Effekt.* Die von PLANCK gegebene Theorie der Wärmestrahlung führt zu der Vorstellung, daß die strahlende Energie aus unteilbaren Elementen ε besteht, die proportional der Schwingungszahl ν sind, also $\varepsilon = h\nu$ ist. EINSTEIN, welcher diese Behauptung als eine notwendige Voraussetzung der PLANCKschen Theorie hinstellte, hat auch auf eine mögliche Prüfung dieser Hypothese durch den photoelektrischen Effekt hingewiesen. Es müßten die Geschwindigkeiten der fortfliegenden Elektronen unabhängig von der Lichtstärke sein und ihre kinetische Energie mit der Schwingungszahl des auslösenden Lichts linear wachsen. Vf. zeigt nun, daß die vor kurzem erschienene Arbeit von E. LADENBURG (Physikal. Ztschr. **8**. 590; C. **1907**. II. 1378) diese Folgerungen sowohl qualitativ, wie auch quantitativ bestätigt und gestattet das Wirkungsquantum auf eine neue Art zu berechnen. Vf. bekommt für dasselbe eine etwa halb so große Zahl, wie die von PLANCK berechnete. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. Physik. Teil. 248—52. 12/12. 1907. Petersburg.) V. ZAWIDZKI.

J. Herweg, *Über die Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen.* Durch Bestrahlung einer Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen und die hierdurch eintretende Ionisierung des *Gases* wird das Funkenpotential stets herabgesetzt, und zwar um so mehr, je stärker die Ionisation ist. Doch überschreitet die Herabsetzung einen bestimmten Grenzwert nicht. Dieser Grenzwert ist erreicht, wenn innerhalb der Funkenstrecke die Stromstärke sehr weit vom Sättigungsstrom entfernt ist, er ist abhängig von der Natur des Gases, das die Elektroden umgibt. In Wasserstoff kann das Funkenpotential maximal bis auf $^1/_3$, in Luft bis auf $^1/_{2,3}$ und in Kohlensäure bis auf $^1/_2$ erniedrigt werden. Das Elektrodenmaterial und die Funkenlänge sind bei kleinen Funken-

strecken ohne Einfluß. Die Ergebnisse stehen mit der Theorie von MIE (Ann. der Physik [4] **13**. 857) über den Feldverlauf zwischen Platten in einem ionisierten Gase in Einklang. (Ann. der Physik [4] **24**. 326—50. 12/11. [3/9.] 1907. Greifswald.) SACKUR.

J. A. Crowther, *Über die sekundäre Röntgenstrahlung von Gasen und Dämpfen.* Durch frühere Unterss., besonders von BARKLA (Philos. Magazine [6] **5**. 685; **7**. 543; C. **1903**. II. 4) war festgestellt worden, daß alle Gase beim Durchtritt von Röntgenstrahlen eine Sekundärstrahlung aussenden, und zwar proportional ihrer eigenen Dichte. Da dieses wichtige Ergebnis nur an wenigen einfachen Gasen geprüft worden war, unternimmt der Vf. eine umfangreiche Unters. über die Beziehungen zwischen Primär- und Sekundärstrahlung in verschiedenen Gasen und Dämpfen. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im Referat nicht wiederzugeben, zur Intensitätsmessung diente ein WILSONsches Elektroskop. Die Versuche wurden mit 17 verschiedenen Gasen und Dämpfen angestellt, und zwar mit Luft, Wasserstoff, Helium, Ammoniak, Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxydul, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Methylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Nickelkohlenoxyd, Arsenwasserstoff, Äthylbromid, Äthylenbromid, Zinnchlorid und Methyljodid. Nur bei den einfachsten, wie N_2, O_2, NH_3, N_2O, CO_2, bestätigte sich das Gesetz von der Proportionalität von Sekundärstrahlung u. D. Die meisten Gase, u. zwar alle, die Atome mit großem Atomgewicht enthalten, senden beträchtlich stärkere Strahlung aus, als ihrer D. entspricht. Es ergab sich, daß die Sekundärstrahlung eines Gasmoleküls die Summe der Strahlungen ist, die von den einzelnen Atomen ausgehen. Für eine gegebene Primärstrahlung ist die Sekundärstrahlung nur abhängig von der M. der vorhandenen Atome, nicht von der Art ihrer Vereinigung, dem Gasdrucke und anderen äußeren Variablen. Je größer das Atomgewicht ist, um so intensiver, aber auch um so absorbierbarer ist die Sekundärstrahlung. Im allgemeinen ist das Verhältnis der Intensitäten von Primär- u. Sekundärstrahlung von der Intensität und Härte der Primärstrahlen unabhängig. (Philos. Magazine [6] **14**. 653—75. Nov. [24/7.] 1907. CAVENDISH Lab. Cambridge.) SACKUR.

E. Angerer, *Ursprung der Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen.* BUMSTEAD glaubt gefunden zu haben (Philos. Magazine [6] **11**. 292; C. **1906**. I. 811), daß bei der Absorption von Röntgenstrahlen in Blei etwa doppelt so viel Wärme erzeugt wird wie in Zink. Vf. hat dieses Ergebnis nachgeprüft u. es nicht bestätigen können. Zur Temperaturmessung dienten Thermosäulen, zuerst aus Wismut-Antimon, später Eisenkonstantanelemente, die U-förmig gebogen waren, so daß die geraden und die ungeraden Lötstellen bestrahlt werden konnten. Alle Fehlerquellen wurden möglichst sorgfältig ausgeschaltet, trotzdem dürfte die beobachtete relative Temperatursteigerung des Bleis um 0,8% gegen die des Zinks unterhalb der Meßgenauigkeit liegen. (Ann. der Physik [4] **24**. 370—80. 12/1. [25/9.] 1907. Würzburg. Physikal. Inst.) SACKUR.

Jakob Kunz, *Das plötzliche Verschwinden der Phosphorescenzerregung durch positive Strahlen bei wachsendem Abstande.* Aus den Unterss. von BRAGG und KLEEMAN (Philos. Magazine [6] **10**. 318; C. **1905**. I. 141) und anderen Forschern folgt, daß die α-Strahlen nach dem Durchgang durch eine gewisse Schicht von z. B. Luft plötzlich u. gleichzeitig ihre Fähigkeit, Gase zu ionisieren, die photographische Platten zu schwärzen u. Phosphorescenz zu erzeugen, verlieren. Ähnliches ist auch für die den α-Strahlen analogen *positiven Kanalstrahlen* zu erwarten. Zum Nachweis dienten zwei ineinander geschobene Röntgenröhren; die innere kommunizierte mit der äußeren durch eine röhrenförmige Kathode, die den Austritt von positiven

Strahlen in die äußere erlaubte. Die Elektroden der inneren waren durch Kupferspiralen mit denen der äußeren verbunden; außerdem konnte die innere längs der Achse der äußeren durch einen Elektromagneten verschoben werden. Die Kanalstrahlen fallen auf einen Schirm von Willemit, der sich am Ende der äußeren Röhre befindet und zur Hälfte durch Quarz geschützt ist. Bewegt man die innere Röhre auf diesen Schirm zu, so beginnt bei einer gewissen Entfernung plötzlich die durch die *Kanalstrahlen erzeugte Phosphorescenz* sichtbar zu werden und verschwindet wieder bei wachsender Entfernung. Diese kritische Entfernung betrug in Luft bei dem verminderten Drucke 41 cm. Auch in anderen Gasen trat dieselbe Erscheinung auf. Wahrscheinlich verschwindet das Ionisierungsvermögen des positiven Teilchens dann, wenn seine Geschwindigkeit so klein wird, daß sich das positive Ion mit einem negativen Elektron zu einem neutralen Molekül vereinigt. Eine Überschlagsberechnung bestätigt diese Annahme. (Philos. Magazine [6] **14**. 614—17. Nov. [10/8.] 1907. Cambridge. CAVENDISH Lab.) SACKUR.

Édouard Sarasin u. Thomas Tommasina, *Über die Verdopplung der Entaktivierungskurve der induzierten Radioaktivität.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **24**. 437—62. — C. **1907**. II. 1380.) W. A. ROTH Greifswald.

P. von Weimarn, *Über die Möglichkeit der Erweiterung der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze.* Der vom Vf. früher (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **2**. 76; C. **1907**. II. 1293) ausgesprochene Satz, daß die Stoffe auch beim Lösen, Schmelzen, Verdampfen nie ihre krystalline Natur verlieren können, daß mit andern Worten die krystalline Struktur unmittelbar die inneren Eigenschaften der Materie ausdrückt, konnte bisher nur auf Grund seiner Folgerungen auf indirektem experimentellen Wege bekräftigt werden. Vf. hofft, daß durch Erweiterung der Grenzen des Sehvermögens in den jetzigen Ultramikroskopen sich der Beweis unmittelbar führen lassen wird, da nach der Theorie der inneren Diffusion der Lichtstrahlen beim Durchgang durch ein „trübes Mittel" mit der Entdeckung ultravioletten Lichts von immer kleinerer Wellenlänge auch das Sehvermögen auf Stoffteilchen von immer geringeren Dimensionen sich ausdehnen wird. Vf. hat das optische Institut C. REICHERT in Wien veranlaßt, den von diesem in den Handel gebrachten *„Spiegelkondensator"* nach seinen Ideen *für ultraviolettes Licht* zu bauen: „Überultramikroskop". (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 175—77. Dez. 1907. St. Petersburg. Chem. Lab. d. K. Berginstituts.) GROSCHUFF.

Thomas Stewart Patterson, Andrew Henderson u. Frank Walter Fairlie, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen.* X. Teil. *Einfluß der Konfiguration und des Sättigungsgrades des Lösungsmittels.* (Vgl. Ber. Dtsch. Ges. **40**. 2564; C. **1907**. II. 437.) Die verschieden großen Veränderungen, die durch die syn- und anti-Formen von Aldoximen im Drehungsvermögen des Weinsäureäthylesters hervorgerufen werden, ließ es wünschenswert erscheinen, auch andere Paare von sterisch isomeren Körpern zu untersuchen, um festzustellen, ob allgemein ein Unterschied in der Konfiguration des Lösungsmittels einen solchen Einfluß auf das Drehungsvermögen der gel. Körper ausübt. Hierzu wurde das *Drehungsvermögen des Weinsäureesters in Maleinsäureester und Fumarsäureester* bestimmt, wobei aber nur ganz unwesentliche Differenzen erhalten wurden; zum Vergleich wurde auch Bernsteinsäureäthylester herangezogen. Für unendliche Verdünnung erhält man:

	$[\alpha]^{20}_D$	$[M]^{20}_D$
Fumarsäureäthylester	+15,6°	+32,14°
Maleinsäureäthylester	+15,4°	+31,73°
Bernsteinsäureäthylester	+10,5°	+21,63°.

Ebenso wenig läßt sich bei diesen Verss. ein früher vermuteter Zusammenhang zwischen Lösungsvolumen u. Rotation feststellen. In gewissem Maße können aber diese Erscheinungen durch die Annahme einer Vereinigung von gelöster Substanz mit ihrem Lösungsmittel erklärt werden, da in den beiden ungesättigten Mitteln höhere Werte gefunden werden als im gesättigten, was mit der mehrfach gemachten Erfahrung übereinstimmt, daß der Eintritt ungesättigter Radikale in aktive Molekeln einen größeren Einfluß auf die Drehung ausübt als der des entsprechenden gesättigten Radikals. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 236. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1838—46. Nov. 1907. Glasgow. Univ.) FRANZ.

Ralph H. Sherry, *Das optische Drehungsvermögen von Lösungen in flüssigem Ammoniak, Methylamin und Schwefeldioxyd.* Es werden die Drehungsvermögen folgender Substanzen bestimmt: I. In flüssigem Ammoniak. *Saccharose*, ll. in fl. NH_3 zu sirupöser Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +75{,}9$ für eine Lsg. von 12 g in 100 ccm Lsg. bei 23°. Die Drehung ändert sich fast gar nicht zwischen 0 und 23° und nur wenig mit der Konzentration; Ggw. von NH_4Cl in der Lsg. hat keinen Einfluß. — *Asparagin.* $[\alpha]_D^{20} = -27{,}1$ für eine Lsg. von 16,4 g in 100 ccm Lsg. bei 23°. Die Drehung scheint mit steigender Konzentration ein wenig abzunehmen. — *Amygdalin.* $[\alpha]_D^{20} = -53{,}7$ für eine Lsg. von 8,2 g in 100 ccm Lsg. — *Salzsaures Coniin.* $[\alpha]_D^{20} = 10{,}06$ für eine Lsg. von 8,2 g in 100 ccm Lsg. (viel stärkere Drehung als in wss. Lsg.!). — *Raffinose.* $[\alpha]_D^{20} = 102{,}5$ für 16,4 g in 100 ccm Lsg. (ungefähr wie in wss. Lsg.). — *Lactose.* $[\alpha]_D^{20} = 33{,}2$ für 6,95 pro 100 ccm Lsg.; zeigt keine Multirotation. — *d-Glucose.* $[\alpha]_D^{20} = 54{,}7$ für 6,94 g pro 100 ccm; zeigt keine Multirotation. — *Galaktose.* $[\alpha]_D^{20} = 12{,}2$ für 6,94 g pro 100 ccm Lsg.; bleibt konstant. — *Cocain.* $[\alpha]_D^{20} = -24{,}0$ für 4,1 g pro 100 ccm Lsg. — *Lävulose* zeigt keine meßbare Drehung in Lsgg. in fl. NH_3.

II. In flüssigem Schwefeldioxyd. *Strychnin* zeigt in fl. SO_2 Rechtsdrehung im Gegensatz zu den Lsgg. dieser Verb. in allen anderen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20} = 69{,}5$ für 14,4 g pro 100 ccm. — *Chinin*, ziemlich stark gefärbte Lsg. $[\alpha]_D^{22} = -208{,}0$, dagegen $[\alpha]_D^{4} = -222{,}0$ für Lsgg. von 3,6 g pro 100 ccm; zeigt starke Abhängigkeit der Drehung von Temperatur und Konzentration. — *Salzsaures Coniin.* $[\alpha]_D^{20} = 5{,}5$ für Lsgg. von 15,4 g pro 100 ccm. — *Aconitin.* $[\alpha]_D^{20} = 16{,}9$ für Lsgg. von 7,7 g pro 100 ccm. — Außer diesen Verbb. sind die folgenden aktiven Körper in fl. SO_2 löslich: *Cinchonin*, *Brucin*, *Cocain* (die Lsg. dreht nicht), *Nicotin* (die Lsg. ist zu stark gefärbt), *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Codein* und *Veratrin*. Dagegen sind Rohrzucker, d-Fructose, Weinsäure und Amygdalin in fl. SO_2 nicht l.

III. In flüssigem Methylamin löst sich *d-Fructose*, aber die Lsg. hat kein Drehungsvermögen. — *Sucrase.* $[\alpha]_D^{20} = 75{,}8$ für 12,6 g pro 100 ccm Lsg. (Journ. of Physical Chem. **11**. 559—68. Oktober 1907. Kalifornien. LELAND-STANFORD-JUNIOR-Univ.) BRILL.

Ludwig Geiger, *Über die Begleiterscheinungen des inversen longitudinalen Zeemaneffektes.* Durch ein Versehen sind die in der gleichnamigen Abhandlung (Ann. der Physik [4] **23**. 758; C. **1907**. II. 1147) mitgeteilten Konstanten vor ihrer Reduktion auf absolute Einheiten angegeben und daher unvergleichbar. Der Vf. gibt nunmehr die endgültigen Tabellen. (Ann. der Physik [4] **24**. 597—600. 26/11. [10/10.] 1907.) SACKUR.

P. Lazarew, *Über das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum.* Die Unters. bezweckte, den zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen der Quantität der entfärbten Pigmente und der Wellenlänge und Energie des auf sie einwirkenden Lichts festzustellen. Zu dem Zwecke wurden mit Cyanin, Lepidincyanin,

Pinacyanol, Pinaverdol, Chinaldincyanin und Pinachrom imprägnierte Kollodiumschichten der Einw. des Lichts einer NERNSTschen Lampe unter besonderen Bedingungen ausgesetzt. Die erste Reihe von Verss. hatte ergeben, daß die Etiolierung von der Lichtstärke vollkommen unabhängig ist. Weitere Verss., die in verschiedenen Teilen des sichtbaren Spektrums unter Berücksichtigung der Absorptionsfähigkeit der fraglichen Farbstoffe für die betreffenden Lichtwellen ausgeführt waren, ergaben, daß in dem Gebiete der Absorptionsbanden die Menge des zerlegten Farbstoffs proportional der absorbierten Lichtenergie und unabhängig von der Wellenlänge desselben ist. Bezeichnet man für eine bestimmte Wellenlänge mit J_0 die ungeschwächte Lichtintensität, mit J_1 die durch Absorption der unzerlegten u. mit J_2 durch Absorption des teilweise zerlegten Farbstoffs geschwächten Lichtintensitäten, ferner mit C die anfängliche und mit ΔC die durch Belichtung zerlegte Farbstoffmenge, so galt für die betreffende Wellenlänge folgende Beziehung:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\lg J_2 - \lg J_1}{\lg J_0 - \lg J_2}.$$

Die Energiemengen der am intensivsten absorbierten Lichtwellen, die zur Zers. von 1 g Farbstoff erforderlich waren, betrugen:

	g-Cal.		g-Cal.
	g		g
für *Chinaldincyanin*	16 000	für *Lepidincyanin*	58 000
„ *Pinachrom*	30 000	„ *Pinaverdol*	117 000
„ *Cyanin*	48 000		

Man ersieht daraus, daß nur ein ganz geringer Teil der auffallenden Lichtenergie zur photochemischen Rk. verwendet wurde, ihr Hauptteil diente zur Erwärmung der absorbierenden Schicht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. Physik. Teil. 236—46. 12/12. 1907; Ann. der Physik [4] **24**. 661—71. 17/12. 1907. Moskau. Phys. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

F. Leder, *Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grunde der Alkalimetallspektren, über die Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums.* Die Spektren der Alkalien bestehen außer den bekannten Linien auch aus einem kontinuierlichen Licht von häufig nicht unbeträchtlicher Helligkeit. Wie die vorliegende Unters. zeigt, ist auch dieses für jedes einzelne Alkalimetall charakteristisch. Zur quantitativen Ausmessung der Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Grundes diente ein Spektrophotometer nach HÜFNER, zur Erzeugung des Spektrums verschiedener *Salze des Natriums, Kaliums, Rubidiums* und *Cäsiums*, die in einem Pt-Schiffchen in die Bunsenflamme gebracht wurden. Als konstante Vergleichslichtquelle diente eine Osmiumlampe, die Werte $\frac{J_{Alkali}}{J_{Osmium}}$ werden für alle Wellenlängen tabellarisch mitgeteilt, nachdem der der reinen Bunsenflamme entsprechende Intensitätswert in Abzug gebracht war. An den Stellen starker Häufung von Nebenserienlinien trat immer eine Intensitätssteigerung des kontinuierlichen Grundes auf, so daß man mit LENARD diesen als eine starke Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserien auffassen kann. Im Hof der Hauptserienlinien findet ein starker Abfall der Intensität statt.

Zur Zurückführung des Intensitätsverlaufes im kontinuierlichen Grunde auf absolute Maße mußte die Intensitätskurve der *Osmiumlampe* mit der des schwarzen Körpers verglichen werden. Dies geschah durch Vergleichung mit einer Hefner-

lampe, die ihrerseits von ANGSTRÖM bolometrisch ausgemessen worden ist. (L'Energie dans le spectre visible de l'étalon HEFNER, Upsala 1903.) Außerdem wurden die Messungen ANGSTRÖMs mit der vom Vf. benutzten Versuchsanordnung wiederholt und bestätigt; der Intensitätsverlauf der Osmiumlampe im sichtbaren Spektrum ist sehr nahe identisch mit dem eines schwarzen Körpers von 2195° absol. Diese Temperatur ist daher die untere Grenze für die wahre Temperatur des Osmiums, die von dessen F. nicht weit entfernt sein dürfte. Das Emissionsvermögen des Os scheint ziemlich groß zu sein und dasjenige des Goldes u. Silbers zu übertreffen. Dieses Resultat würde den günstigen Nutzeffekt der Osmiumlampe bestätigen. (Ann. der Physik [4] **24**. 305—25. 12/11. [1/8.] 1907. Kiel. Phys. Inst. d. Univ.)
SACKUR.

Georg Gehlhoff, *Über Kathodengefälle und Spektren einiger zusammengesetzter Gase.* Bei zusammengesetzten, zersetzlichen Gasen ist eine unmittelbare Beobachtung von Kathodengefälle und Spektrum in der Entladungsröhre wegen der eintretenden Zers. nicht möglich, doch gelingt dieselbe, wenn man das Gas in dauerndem Strom durch das Entladungsgefäß hindurchleitet. Die Konstanz und Gleichmäßigkeit der Entladung wird dadurch gekennzeichnet, daß ein in den Stromkreis eingeschaltetes Telephon ruhig bleibt. Auf diese Weise gelangten die Gase *Luft*, *Ammoniak*, *Kohlenoxyd*, *Kohlensäure*, *Methan*, *Stickoxyd* und *Stickoxydul* zur Unters. Die einzelnen Spektralbanden werden ausgemessen und das Kathodengefälle in Volt/cm angegeben. Das von CAPSTICK (Proc. Royal Soc. London **63**. 356) angegebene Gesetz, nach dem sich die Kathodengefälle zusammengesetzter Gase additiv aus dem für die Atome der Bestandteile berechneten Gefälle zusammensetzen sollen, konnte nicht bestätigt werden. (Ann. der Physik [4] **24**. 553—78. 26/11. [3/10.] 1907. Physik. Inst. der Univ. Berlin.) SACKUR.

A. Pflüger, *Über Absorption in lumineszierenden Gasen.* Die Unters. behandelt die Frage, wie weit die unter dem Einfluß elektrischer Entladungen leuchtenden Gase das KIRCHHOFFsche Gesetz wenigstens qualitativ erfüllen, ob sie also in ionisiertem Zustande diejenigen Strahlen absorbieren, die sie emittieren. Zur Prüfung wurde das Licht zweier gleicher, mit demselben Gase gefüllten Geißlerröhren, die hintereinander aufgestellt waren, in ein LUMMER-BRODHUNsches Spektralphotometer geworfen und die Intensität jeder einzelnen Röhre, sowie die der Summe von beiden gemessen. Findet eine Absorption in dem dem Photometer benachbarten Rohre statt, so muß sich diese durch eine Schwächung der Gesamtintensität beider Röhren bemerkbar machen. Doch wurde eine solche weder in Luft, noch in Wasserstoff bei etwa 1 mm Druck, auch nicht für einzelne Spektralgebiete oder -linien, festgestellt. Die Genauigkeit der Beobachtungen betrug 1—3%. Dagegen zeigt, wie schon SCHUMANN beobachtet hat, eine *Wasserstoffröhre* von einigen cm Druck die Selbstumkehr der Linien H_α und H_β. Wahrscheinlich ist daher die Absorption der sehr verd. Gase ebenfalls vorhanden, sie liegt jedoch unterhalb der Beobachtungsgrenze. Jedenfalls scheint sowohl die Emission, wie die Absorption an die Existenz der frei schwingenden Gasionen gebunden zu sein, da die nicht ionisierten Gase weder absorbieren, noch emittieren.

Von der HERAEUSschen Quecksilberlampe ist bekannt, daß sie mit Wechselstrom nicht betrieben werden kann, da der Ionisationszustand des Quecksilberdampfes schon nach sehr kleinen Bruchteilen einer Sekunde verschwindet; dagegen wird der der Ionisation entsprechende Zustand von Druck und Temperatur erst allmählich verschwinden können. Durch einen einfachen qualitativen Vers. wurde festgestellt, daß die Absorptionsfähigkeit des *Quecksilberdampfes* bei plötzlicher Stromunterbrechung ebenso rasch verschwindet wie die Emission, daß also auch hier Absorption

und Emission an dieselbe Ursache geknüpft sind. (Ann. der Physik [4] **24**. 515—26. 26/11. [5/10.] 1907. Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis, *Umriß eines neuen Systems der chemischen Thermodynamik.* Die Methoden der Anwendung der Kreisprozesse in der chemischen Thermodynamik hat nach der Ansicht des Vf. zu „einer großen Anzahl unzusammenhängender Gleichungen, größtenteils von approximativem Charakter" geführt, indem bei den Ableitungen meist vorausgesetzt wurde, daß ein Dampf sich wie ein ideales Gas oder eine Lsg. wie eine ideale Lsg. (d. h. den Gesetzen der unendlich verd. Lsgg. folgend) verhält. Vf. versucht, exakter gültige Gleichungen zu erhalten, indem er zwei neue Begriffe einführt: 1. das „Entweichungsbestreben", d. i. die Neigung einer bestimmten Molekelart, sich aus dem Zustand, in welchem sie sich befindet, zu entfernen, und deren Maß die *„Fugasität"* ψ definiert wird als gleich dem Dampfdruck, den der betreffende Stoff haben würde, wenn sein Dampf ein vollkommenes Gas wäre. — 2. die „Aktivität", ξ, definiert dadurch, daß $\xi = \frac{\psi}{RT}$ ist. Während also die Fugazität dem Dampfdruck der üblichen Ableitungen entspricht, so hat die „Aktivität" die Dimension einer Konzentration. Die Aktivität eines idealen Gases ist gleich seiner Konzentration; die Aktivität eines gelösten Stoffes in einer idealen Lsg. ist (bei konstanter Temperatur u. Druck) proportional der Konzentration des Stoffes.

Auf Grund dieser Begriffe, namentlich der „Aktivität", werden dann auf die übliche Weise eine Reihe von thermodynamischen Gleichungen abgeleitet, welche völlig analog sind den bekannten Gleichungen, nur daß statt der Konzentrationen die Aktivitäten der betreffenden Stoffe eintreten. So ergeben sich z. B. für den Einfluß des Druckes auf die Aktivität einer reinen Substanz $\left(\frac{d \ln \xi}{d P}\right)_T = \frac{v}{RT}$ und für den Einfluß der Temperatur $\left(\frac{d \ln \xi}{d T}\right)_P = \frac{L - P_v}{R T^2}$, worin L die *„ideale Verdampfungswärme"* (d. i. die Zunahme der Energie, wenn ein Molekül in das Vakuum verdampft). Für ein binäres Gemisch aus N_1-Molekülen des Stoffes X_1 und N_2 Molekülen von X_2 wird, $\left(\frac{N_1 d \ln \xi_1 + N_2 d \ln \xi_2}{d P}\right)_{T,N} = \frac{v}{RT}$ usf. Für eine unendlich verd. Lsg. wird danach $d \ln \xi_2 = -\frac{d N_1}{N_2}$ (d. i. das RAOULTsche Gesetz in etwas allgemeiner Form.)

Für Gleichgewichte geht der Begriff Aktivität in den gebräuchlichen der aktiven Masse über, oder, wie Vf. meint, „die Aktivität ξ ist ein genaues Maß für das, was ziemlich unbestimmt die ‚aktive Masse' eines Stoffes genannt wird." Für die Dissoziation, etwa von HCl in wss. Lsg. gilt $\frac{\xi_{H^+} \cdot \xi_{Cl'}}{\xi_{HCl}} = K$. Diese Gleichung gilt streng. Daß man nicht statt der Aktivitäten die Ionenkonzentrationen (gemessen aus den Leitfähigkeitsdaten) einsetzen kann, d. h. daß das Massenwirkungsgesetz in der üblichen Form $\frac{C_{H^+} \cdot C_{Cl'}}{C_{HCl}} = K$ hier für starke Elektrolyte nicht allgemein zutrifft, kann man mit dem Vf. so ausdrücken, daß man annimmt, daß zwar die Aktivität der Ionen ihren Konzentrationen proportional ist, die Aktivität des undissoziierten Anteils aber eine Funktion seiner Konzentration und der Gesamtionenkonzentration ist. — Ähnlich wird die NERNSTsche Gleichung für die EMK. zu $E = \frac{RT}{vF} \cdot \ln \frac{\xi_M}{\xi_S}$, und diese Gleichung ist nach Ansicht des Vfs. allgemeiner giltig als die NERNSTsche.

Der numerische Wert der „Aktivität" läßt sich z. B. aus den Abweichungen von den Gasgesetzen berechnen. Im allgemeinen soll es aber genügen, das Verhältnis der Aktivitäten in zwei gegebenen Zuständen zu kennen. — Aus den Gleichungen des Vfs. lassen sich natürlich umgekehrt die bekannten und üblichen Formeln als „Näherungsgleichungen" erhalten, wenn man für die Aktivität die Konzentration einer gesättigten Lsg., resp. die Konzentration des gesättigten Dampfes einsetzt. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 129—65. 26/11. [8/5.] 1907. Boston. Massachusetts Inst. of Technology. Research Lab. of Phys. Chem.) BRILL.

A. Smithells, *Über die Eigenschaften der Flamme.* Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der Sektion B (Chemie) der British Association zu Leicester 1907, über die Entstehung, Temperatur, Leuchtkraft der Flamme u. die chemischen Vorgänge in derselben. (Naturw. Rundsch. **22**. 609—11. 28/11.; 621—24. 5/12. 1907.) RONA.

Heinrich Mache, *Zur Physik der Flamme.* II. (Vgl. Ann. der Physik [4] **10**. 408.) Vf. hat früher gefunden, daß die normale Explosionsgeschwindigkeit in einem Bunsenbrenner relativ gering ist und z. B. für ein Leuchtgas-Luftgemisch nur 0,5 m/sec. beträgt. Andererseits haben die Beobachtungen von BERTHELOT, MALLARD und LE CHATELIER, DIXON und anderen Forschern erheblich größere Werte für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Explosionswelle ergeben. Die vorliegende Arbeit sucht die Frage zu beantworten, wie es möglich ist, daß ein und derselbe *Verbrennungsprozeß* unter verschiedenen Umständen mit ganz verschiedener Geschwindigkeit *in die unverbrannte Substanz fortgeleitet* wird. Die Antwort wird mit Hilfe hydrodynamischer Prinzipien gegeben. Die entwickelten Anschauungen stehen auch mit den Verss. im Einklang und bestimmen die Gültigkeitsgrenzen des GOUYschen Satzes, daß der Verbrauch an Brennstoff für eine Flamme der Größe ihrer Oberfläche proportional ist (Ann. Chim. et Phys. [5] **18**. 27). (Ann. der Physik [4] **24**. 527—52. 26/11. [2/10.] 1907. Physik. Inst. der Univ. Innsbruck.) SACKUR.

J. Livingston R. Morgan u. **P. T. Owen**, *Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktsmethode. II.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 168—72. — C. **1907**. II. 1826.) MEUSSER.

H. Lüdtke, *Ein Farbengalvanoskop.* Vf. hat die schon von REBENSTORFF selbst angeratene Verwendung des REBENSTORFFschen Farbenthermoskops (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **9**. 237; **15**. 145) auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre nach den verschiedensten Richtungen hin durchgearbeitet u. berichtet über eine große Anzahl von Demonstrationsverss. dieser Art. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 345—58. Nov. 1907. Altona a. Elbe.) LEIMBACH.

F. Raschig, *Vorlesungsversuche aus der Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen.* Der Vf. beschreibt als Vorlesungsverss. einige N-Verbb., über welche im C. in anderem Sinne bereits kurz oder ausführlich referiert wurde. Es sollen hiervon nur frühere kurze Angaben etwas ausführlicher ergänzt werden.

1. *Nitrilosulfosäure*, $N(SO_3H)_3$. (Vgl. LIEBIGS Ann. **241**. 180; Ztschr. f. angew. Ch. **17**. 402; C. **87**. 1367; **1904**. II. 1483.) Man gießt in ein Becherglas von $^3/_4$ l Inhalt 125 ccm $^5/_1$-n. $NaNO_2$-Lsg. (350 g in 1 l), einige Tropfen Phenolphthaleinlsg. und fügt zur schwach roten Lsg. auf einmal $^5/_1$-n. $NaHSO_3$-Lsg. (etwa die im Handel vorkommende Lsg.). Das Gemisch erwärmt sich unter Rotfärbung, in der Lsg. ist nitrilosulfosaures Natrium entstanden nach:

$$NaNO_2 + 3\,NaHSO_3 = N(SO_3Na)_3 + NaOH + H_2O.$$

Aus der Lsg. des all. Na-Salzes fällt beim Eingießen in 1 l k. gesättigter KCl-Lsg. sofort ein Krystallbrei von wl. nitrosulfosaurem Kalium aus.

2. *Hydroxylamindisulfosäure*, $HO \cdot N(SO_3H)_2$ (LIEBIGS Ann. **241**. 183; C. **87**. 1367). Man fügt zu 100 ccm $^5/_1$-n. $NaNO_2$-Lsg. 200 g Eis, dann unter Umrühren 100 ccm $^5/_1$-n. $NaHSO_3$, und schließlich 20 ccm Eg.:

$$NaNO_2 + 2NaHSO_3 = HO \cdot N(SO_3Na)_2 + NaOH.$$

Aus dem ll. Na-Salz fällt mit dem gleichen Volumen k. gesättigter Kaliumacetatlsg. das swl. Kaliumsalz, $HO \cdot N(SO_3K)_2$, aus. Das K-Salz l. sich in k. W. unters. auf, die Lsg. wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt. Beim Erwärmen aber, besonders in Ggw. von Mineralsäuren, spaltet sich das Salz nach:

$$HO \cdot N(SO_3K)_2 + H_2O = HO \cdot NH \cdot SO_3K + KHSO_4,$$

und mit $BaCl_2$ tritt Fällung ein. — Übergießt man 1 g des K-Salzes mit wenig W., fügt wenig NaOH, dann etwas PbO_2 (oder 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg.) zu, erwärmt unter Schütteln auf 40° und filtriert, so fließt ein violettes Filtrat ab von nitrosodisulfosaurem Kalium, $ON(SO_3K)_2$, welches glatt u. quantitativ mit $KMnO_4$ entsteht.

3. *Nitrosodisulfosäure*, $ON(SO_3H)_2$ (Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 304; LIEBIGS Ann. **241**. 223; C. **1887**. 1367; **1905**. II. 933). Zur Lsg. von hydroxylamindisulfosaurem Na (vgl. 2) gibt man 25 ccm NH_3 von 20% und dann 400 ccm $^1/_1$-n. $KMnO_4$, rührt die Fällung von MnO_2 um und filtriert; die Färbung des Filtrats rührt ausschließlich von $ON(SO_3Na)_2$ her und entfärbt sich mit H_2SO_4 oder HCl vollständig. Gibt man zu 250 ccm des Filtrats 500 ccm k. gesättigter KCl-Lsg., so fallen gelbe (wegen der Vierwertigkeit des N) Krystalle des K-Salzes, $ON(SO_3K)_2$, aus, die sich wieder mit violetter Farbe in W. lösen.

4. *Nitrosisulfosäure*, $HO \cdot NO \cdot SO_2H$. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 1308; C. **1905**. II. 933.) Man löst in 900 ccm kons. H_2SO_4 70 g $NaNO_2$, gut getrocknet u. fein gepulvert, unter Umschütteln u. füllt dann mit H_2SO_4 zu 1 l auf. Von dieser $^1/_1$-n. Nitrosulfosäure gibt man zu 100 ccm einige Tropfen Hg und schwenkt um. Die S. färbt sich himmelblau (die Lsg. der Nitrosisulfosäure in H_2SO_4 ist blau). Schüttelt man andauernd, so verschwindet die Färbung wieder, Nitrosisulfosäure spaltet sich dabei in NO und H_2SO_4. Beständiger und intensiver blau gefärbt ist das mit Cu-Schnitzeln darstellbare Cu-Salz, $ON<\overset{O-}{\underset{SO_2}{}}>Cu$, das besser hergestellt wird, indem man zu 5 ccm k. gesättigter $CuSO_4$-Lsg. 100 ccm kons. H_2SO_4 fügt u. NO-Gas (im KIPPschen App. aus Cu und HNO_3 1,2 entwickelt) einleitet. Durch Oxydationsmittel (einige Tropfen HNO_3) verschwindet die Blaufärbung (B. von Nitrosulfosäure), durch Verdünnen mit W. tritt Zerfall in NO und H_2SO_4 ein. Beständig in wss. Lsg. ist dagegen das Ferrosalz, das als tiefbraune Lsg. entsteht, wenn man NO in $FeSO_4$-Lsg. leitet. — Nitrosisulfosäure entsteht auch, wenn schweflige S. u. HNO_3 bei Ggw. von starker H_2SO_4 aufeinander wirken; man gibt 100 ccm $^1/_1$-n. Nitrosulfosäure in einen Literkolben, schwenkt um u. schüttet dabei 10 g kryst. $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in erbsengroßen Krystallen auf einmal hinein. Die Färbung tritt unfehlbar ein, wenn man 10 ccm W. zugibt.

5. *Bleikammer im Wasserglase* (Ztschr. f. angew. Ch. **17**. 1414; C. **1904**. II. 1482). Zu 1 ccm $^5/_1$-n. $NaNO_2$ gibt man 400 ccm W. u. 100 ccm verd. H_2SO_4, fügt 1 ccm 10%ig. KJ-Lsg. und ein wenig Stärkekleister zu und läßt zu der tiefblauen Fl. (J-Ausscheidung) unter Schütteln aus einer Bürette verd. Disulfitlsg. zufließen (5 ccm $^5/_1$-n. Disulfit, verd. auf 100 ccm). Sobald die nach:

$$2HNO_2 + SO_2 = HO \cdot NO \cdot SO_2H + NO$$

(B. von Nitrosisulfosäure) entsprechende Menge (etwa mehr als 10 ccm) zugefügt

ist, wird die Fl. wasserhell, sie enthält freie, schweflige S.; zugleich entweicht NO (gelbbraune Dämpfe über der Fl.). Schüttelt man weiter, so lösen sich diese gelbbraunen Dämpfe in der Fl. zu salpetriger S., reagieren wieder mit überschüssiger SO_2, u. auf einmal kommt ein Punkt, wo letztere verschwunden ist, u. sich wieder J ausscheidet; es ist schweflige S. durch Nitrosisulfosäure in H_2SO_4 übergeführt worden. Bei weiterem Zulaufen von Disulfitlsg., Schütteln etc. beginnt das Spiel aufs neue (VOLHARDs Vers.).

6. *Übersalpetersäure*, HNO_4 (Ztschr. f. angew. Ch. **17**. 1419; C. **1904**. II. 1484). Entsteht in sehr verd., wss. Lsg. aus: $HNO_3 + 2H_2O_2 = HNO_4 + 2H_2O$; sie zerfällt in k., verd. wss. Lsg. nach etwa 1 Stunde vollständig nach:

$$HNO_4 + H_2O = HNO_3 + H_2O_2,$$

sie macht aus KBr Br frei. — Man gibt zu 10 ccm H_2O_2-Lsg. von 3% 100 ccm W., ein wenig verd. H_2SO_4 und etwas KBr; ferner zu $^5/_1$-n. $NaNO_2$-Lsg. 100 ccm W., verd. H_2SO_4 und KBr-Lsg.; in beiden Fällen bleibt die Fl. farblos; gießt man beide Lsgg. zusammen, so wird das Gemisch intensiv gelb und zeigt Bromgeruch. Gibt man zu einem Teil des Gemisches erst nach 1 Stunde KBr, so tritt keine Gelbfärbung mehr ein.

7. u. 8. *Über Monochloramin*, NH_2Cl, u. *Hydrazin*, N_2H_4 *aus Monochloramin u.* NH_3 ist bereits ausführlich nach Chem.-Ztg. C. **1907**. II. 1387 referiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4580—88. 23/11. [4/11.] 1907. Ludwigshafen a. Rh.) BLOCH.

H. Rebenstorff, *Vom Rauch des rauchschwachen Pulvers.* Zum Beweise dafür, daß durch die Explosion der *Schießbaumwolle* massenhaft *Nebelkerne* entstehen, die auch in ungesättigter Luft durch Kondensation von W. bis zur sichtbaren Nebelbildung anwachsen können, brennt Vf. Schießbaumwolle in einer Glasflasche ab, deren weiter Hals mit einem Kork verschlossen wird, von dem an eingesetzten Glasstäbchen ein schmaler Streifen des Gelatinehygroskops (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **17**. 28) im oberen Drittel des Gefäßes herabhängt. Der Streifen nimmt eine Lage ein zwischen der in freier Luft und in wassergesättigter Luft. Mit Vermehrung der Feuchtigkeit wird auch die Nebelbildung stärker. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 388—89. Nov. 1907. Dresden.) LEIMBACH.

A. Weinhold, *Heftige Explosion beim elektrischen Zündversuch* läßt sich vermeiden, wenn man den Vers. immer nur mit schwachen Ladungen anstellt. Verss. haben aber auch gelehrt, daß keine Explosion erfolgt, wenn das Zündgemisch, Kaliumchlorat und schwarzes Schwefelantimon, auf ausgespanntem Papier lag, und sich die entwickelten Gase ganz frei ausdehnen konnten. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 390. Nov. 1907. Chemnits.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

A. Colley, *Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers.* Vf. hatte die Dispersion in dem elektrischen Spektrum des W. nach der von ihm ausgearbeiteten Drahtwellenmethode (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. Phys. Teil. 431; C. **1907**. I. 1303) bestimmt. Die Hauptergebnisse seiner Unters. formuliert er folgenderweise: Es wurde das Vorhandensein zahlreicher Dispersionsbanden im elektrischen Spektrum des W. im Intervalle der Halbwellenlängen $\left(\frac{\lambda}{2}\right)$ 530—112 mm konstatiert. Die Natur dieser Banden ist mit denen im optischen Spektrum identisch. Damit wurde der Beweis erbracht, daß das Spektrum des W. sich in das

Gebiet langer elektrischer Wellen ausdehnt. Außerdem wurde ein bedeutender Einfluß der seitlichen Dämpfung der Schwingungen auf den Verlauf der Dispersion nachgewiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. Physik. Teil. 210—38. 12/12. 1907. Moskau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Herbert Brereton Baker u. **Alexander Hutcheon Bennett**, *Das Atomgewicht des Tellurs.* Zweck der vorliegenden Verss. ist, durch Fraktionierung mehrerer Tellurverbb. und Äquivalentgewichtsbestst. an den einzelnen Fraktionen die Frage nach der Einheitlichkeit des Tellurs zu beantworten, welche mehrfach zur Erklärung der Stellung des Tellurs im periodischen System in Zweifel gezogen worden ist. Das zur Verfügung stehende Material stammte aus Böhmen, Westaustralien, Südamerika und Japan. Zur Reinigung des Elementes, abgesehen von der besonderen Behandlung der untersuchten Verbb., wurde es in Königswasser gel., die Lsg. mehrfach mit HCl eingedampft, mit sehr verd. H_2SO_4 verd., filtriert und mit SO_2 gesättigt; das gewaschene, getrocknete und fein verteilte Element wird im Leuchtgasstrom mit Kalium- und Natriumcyanid geschmolzen, die erkaltete M., vor Luft geschützt, mit h. W. behandelt und filtriert. Beim Durchleiten von Luft fällt aus dem Filtrat das Tellur krystallinisch aus, das mit Salpetersäure oder Chromsäure zu Tellursäure oxydiert wird, die nach vielfachem Umkrystallisieren in das Dioxyd übergeführt wird, das dann in salzsaurer Lsg. wieder mit SO_2 oder Hydrazinhydrat reduziert wird. Schließlich wird das Tellur in einem Strom reinsten Wasserstoffs destilliert.

Wäre im Tellur ein Element mit höherem At.-Gew. enthalten, so könnte erwartet werden, daß die von diesem abgeleitete S. weniger l. ist als die Tellursäure, also in den ersten Fraktionen zu finden sein müßte. Auf dieser Basis wird die erste Versuchsreihe durchgeführt; die hierzu erforderliche Tellursäure wurde nach BERZELIUS und nach STAUDENMAIER dargestellt. Zur Best. des Äquivalentes wurde das Verhältnis $TeO_2 : O$ ermittelt; da aber die direkte Best. nicht genügende konstante Werte liefert, wurde die Methode angewendet, welche BERZELIUS einmal zur Best. des Verbindungsgewichtes des Arsens benutzt hat: In einem am unteren Ende des einen Schenkels mit einer Kugel versehenen U-Rohr wird das aus der S. dargestellte TeO_2 abgewogen, zu dem reinster Schwefel gegeben wird; nachdem die Schenkel des Rohres mit Silberfolie gefüllt sind, wägt man das Rohr, leitet dann trockenen Stickstoff hindurch und erhitzt die Substanz mit dem S in der Kugel. Bei 130° beginnt die Rk. und wird sehr langsam in 1 Stde. zu Ende geführt; das Ag hält allen S-Dampf sehr sicher zurück, so daß der Gewichtsverlust allein dem entwichenen SO_2 gleich zu setzen ist. Setzt man O = 16 u. S = 32,06, so berechnet sich für 6 Fraktionen der ersten Darst. der %-Gehalt des TeO_2 an O = 20,034 bis 20,055%; für 8 Fraktionen der zweiten Darst. 20,032—20,059%, so daß nicht auf eine Zerlegung des Tellurs geschlossen werden kann.

Aus der relativen Löslichkeit der Ba-Salze der Säuren der S-Gruppe müßte folgen, daß ein Element mit höherem At.-Gew. als das Tellur, ein leichter l. Ba-Salz geben müßte. Kocht man reinstes Bariumtellurat mit einer größeren Menge W. und filtriert, so erhält man durch Analyse des aus beiden Fraktionen des Ba-Salzes dargestellten TeO_2 nach dem eben beschriebenen Verf.: Te = 127,60 (gel. Salz); Te = 127,61 (ungel. Salz). — Die Dest. des Elementes im Vakuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre gab nur Fraktionen mit demselben At.-Gew. Die Unters. des Äthyltellurids mußte der physiologischen Wrkgg. u. des üblen Geruches wegen aufgegeben werden. Tellurtetrachlorid wurde aus den Elementen dargestellt, h. mit gasförmigem HCl, dann mit N behandelt und durch Dest. in 4 Fraktionen zerlegt, deren Analyse Te = 127,58—127,64 ergab. Tellurtetrabromid dissoziiert bei der Dest., das entstehende Dibromid hält aber hartnäckig Brom zurück, so daß

es für die Unters. nicht geeignet ist. Auch die Dest. des TeO_2 machte große Schwierigkeiten, da selbst Quarz beträchtlich angegriffen wird, so daß eine Unters. des Rückstandes der Dest. nicht möglich war, das destillierte Oxyd also in seiner Zus. mit dem Originalmaterial verglichen werden mußte: das destillierte Oxyd enthielt 20,050% O, das Original 20,052% O.

Da die Hydride der Elemente der S-Gruppe eine mit steigendem At.-Gew. abnehmende Beständigkeit zeigen, und da H_2Te bereits bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert, so dürfte das hypothetische, homologe Tellur nur bei sehr niedriger Temperatur eine H-Verb. bilden; Tellur aus H_2Te müßte daher frei vom Homologen sein. H_2Te wurde aus Aluminiumtellurid und W. dargestellt, und das aus ihm gewonnene Tellur über Tellursäure in TeO_2 übergeführt, das bei der Analyse einen O-Gehalt von 20,062 und 20,058% ergab. Die elektrolytische Darst. von H_2Te (ERNYEI, Ztschr. f. anorg. Ch. **25**. 313; C. **1900**. II. 1255) hat den Vorzug, daß hier auch das nicht umgewandelte Te untersucht werden kann; beide Teile werden zur Reinigung mit dem Cyanidgemisch geschmolzen und destilliert. Zur At.-Gew.-Best. an diesem Material wurde das elementare Te in einem dem BUNSENschen CO_2-Best.-App. ähnlichen App. abgewogen; der App. wird dann mit trockenem Stickstoff gefüllt und in die obere Kugel reinstes Brom gebracht, das man in sehr kleinen Portionen zum fein gepulverten Te in die untere Kugel treten läßt, worauf man den mit eingeschliffenen Stopfen gut verschlossenen App. 12 Stdn. stehen läßt. Man erhitzt dann auf 50° u. leitet trockenen N hindurch, bis das austretende Gas nicht mehr mit KJ reagiert, worauf wieder mit trockener Luft gefüllt u. gewogen wird. Bestst. mit Tellur aus H_2Te gaben ein Tetrabromid mit durchschnittlich 28,519% Te, 3 Bestst. mit zurückgebliebenem Te 28,515% Te; zum Vergleich der beiden Methoden wurden 6 Bestst. mit Te aus H_2Te durch Einw. von S auf TeO_2 gemacht, wobei ein durchschnittlicher O-Gehalt von 20,049% gefunden wird. Setzt man Br = 79,96, so berechnet sich nach dem Tetrabromidverf. Te = 127,601, nach dem Reduktionsverf. Te = 127,609.

Zur fraktionierten Elektrolyse wurde Te aus H_2Te in das Tetrabromid verwandelt, das an einer Kohlenelektrode mit einem Strom von 0,1 Amp. abgeschieden wurde; die im Laufe von je 12 Stdn. erhaltenen Fraktionen wurden mit KCN geschmolzen, das Te aus der wss. Lsg. abgeschieden und in Wasserstoff destilliert. Diese Fraktionen, wie die der fraktionierten Fällung des $TeCl_4$ aus salzsaurer Lsg. durch langsamen Zusatz von W. ergaben nach dem Tetrabromidverf. keine neuen Werte.

Im ganzen gaben 25 Analysen von TeO_2 einen O-Gehalt von 20,048%, 18 Analysen von $TeBr_4$ einen Te-Gehalt von 28,518%; ersterem Wert entspricht Te = 127,609, dem anderen Te = 127,601; **Te = 127,60** dürfte als richtig anzunehmen sein. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 240—41. 16/11.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1849 bis 1861. Nov. 1907. Oxford. Christ Church.) FRANZ.

V. Kurbatow, *Über eine neue polymorphe Form von Jod.* Bei den Untersuchungen der Krystallisation von Jod ergaben sich zwei verschiedene Krystallarten, je nach der Temperatur, bei niederer entstanden dendritenartige Krystalle, bei höherer die rhombischen. Jene entstanden auch aus CS_2, Petroläther, Chlf., A. bei rascher Verdampfung, diese bei langsamer. Es erschien daher fast zweifellos, daß bei verschiedenen Temperaturen das J verschiedene Krystallformen zeigt, die schon von FEDOROW gemessen worden sind (Bull. Acad. St. Pétersbourg **12**. 287). Er hat gefunden, daß die gewöhnliche rhombisch-bipyramidal, die neue monoklin, pseudo-hexagonal ist. Die Dampftension beider ist nahe gleich. Die Existenzgrenze beider Verbb. stellte Vf. so fest, daß er das J an Oberflächen sublimieren ließ, die auf verschiedene Temperaturen erwärmt waren. Es ergab sich, daß die

dendritenartigen Krystalle unter 48—47°, darüber die rhombischen, festhaftenden Tafeln entstehen. Die Existenzgrenze liegt also bei 46,5 ± 0,5. Beide Formen haben optisch-metallische Eigenschaften. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 230—32. 25/11. [14/10.] 1907. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Edward C. Franklin, *Über den Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks.* In den letzten Jahren sind von verschiedenen Forschern Bestst. des Kp. von *Ammoniak* ausgeführt worden, die zwischen —32,5 und —33,5° schwankende Werte ergaben. Vf. diskutiert eingehend die benutzten Methoden und kommt zu dem Schluß, daß der von GIBBS (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 851; C. **1905**. II. 603) angegebene Kp. —33,46° der beste und auf ±0,1° genau sein dürfte. (Ann. der Physik [4] **24**. 367—69. 12/11. [Juni] 1907. California. STANFORD-University.) SACKUR.

Edward C. Franklin und **Charles A. Kraus**, *Experimentelle Bestimmung der Verdampfungswärme von flüssigem Ammoniak bei seinem Siedepunkt unter atmosphärischem Druck.* Die Methode ist die von MARSHALL u. RAMSAY (Philos. Magazine [5] **41**. 38). Eine genau bestimmte Menge fl. *Ammoniaks* wird mit Hilfe eines elektrisch erhitzten Platindrahtes verdampft und die dabei verbrauchte elektrische Energie gemessen. Sie ist der Verdampfungswärme äquivalent. In drei ziemlich übereinstimmenden Verss. wird so die spezifische Verdampfungswärme von fl. Ammoniak pro Gramm beim Siedepunkt zu 341 cal. bestimmt. Die in ihrer vorläufigen Mitteilung ihrer Verss. (Amer. Chem. Journ. **31**. 12; C. **99**. I. 515) an diesem Resultat angebrachte Korrektur (Abzug von 4% zu 327) halten die Vff. jetzt für überflüssig. Die erhaltene Zahl ist ein wenig höher als die von BRILL (Ann. der Physik [4] **21**. 176; C. **1906**. II. 1708) aus seiner Dampfdruckkurve berechnete (321 cal.), gibt aber nach der VAN'T HOFFschen Gleichung für die *molekulare Siedepunktserhöhung* in fl. Ammonik k 3,37 in guter Übereinstimmung mit dem von den Vff. früher empirisch gefundenen Wert 3,40. (Journ. of Physical Chem. **11**. 553—58. Juni [Okt.] 1907. STANFORD-Univ. California.) BRILL.

Léon Brunel und **Paul Woog**, *Über die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen durch Katalyse.* Vff. versuchten zunächst vergeblich, durch Überleiten eines Gemisches aus 1 Vol. N u. 3 Vol. H über ein Gemenge von Thorium- und Ceriumoxyd, über mit sehr fein verteiltem Pt imprägnierten Meerschaum, mit Pd überzogenem Bimsstein, über Ätzkalk, Natronkalk, $CaCl_2$, Calciummolybdat, BaO, SrO, MnO_2, Aluminiumphosphat, Magnesiumphosphat bei Temperaturen zwischen 15 u. 350° Ammoniak zu erzeugen. Ebenso erwies sich fein verteilter Kohlenstoff zwischen 170 u. 285° als wirkungslos, dagegen entstand eine geringe Menge Ammoniak infolge der durch das Verbrennen einer gewissen Menge Kohlenstoff erzeugten Hitze, wenn in dem Gasgemisch der N durch Luft ersetzt wurde. — Weiter wurde die katalytische Wrkg. des *Nickeloxyds* studiert. In dünner Schicht auf Stückchen von mattem Glas verteiltes grünes Oxyd wurde in einem erhitzten Luftstrom entwässert u. über das entstandene Sesquioxyd bei 180—200° das Gasgemisch aus N und H geleitet. Hierbei bildete sich vorübergehend eine geringe Menge Ammoniak u. W. In der Annahme, daß die B. von Ammoniak auf die sich bei der Reduktion des Sesquioxyds zum Oxyd entwickelnde Hitze zurückzuführen sei, ersetzten Vff. in dem Gasgemisch den N wiederum durch Luft und erreichten so durch die abwechselnde Oxydation u. Reduktion des Nickeloxyds, daß sich letzteres am Anfang der Röhre bis zum Glühen erhitzte. Diese Temperatursteigerung bis zum Erglühen des Nickeloxyds zerstörte indessen das entstehende Ammoniak sofort wieder. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelangten Vff. endlich dadurch zum Ziel, daß sie das Oxyd in Petroleum vom Kp. 200—240° suspendierten und in diese Fl.

das Gasgemisch einleiteten; verwendet wurde ein Destillationskolben mit einem auf 100° geheizten Rückflußkühler. Nach dreitägigem Betrieb wurde die gleiche Menge Ammoniak erzeugt wie zu Beginn des Vers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 922—24. [25/11*. 1907.].) DÜSTERBEHN.

Herbert Brereton Baker und **Muriel Baker**, *Gasförmiges Stickstofftrioxyd.* Nachdem BAKER (Journ. Chem. Soc. London **77**. 645; C. **1900**. I. 1201) gezeigt hatte, daß die Dissoziation von Ammoniumchlorid, Mercurochlorid u. anderen Substanzen nur in Ggw. geringer Mengen Feuchtigkeit eintritt, kann nunmehr bewiesen werden, daß die Dissoziation des von RAMSAY (Journ. Chem. Soc. London **57**. 590) im fl. Zustande dargestellten *Stickstofftrioxyds* bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit ebenfalls ausbleibt, so daß unter diesen Bedingungen gasförmiges Stickstofftrioxyd erhalten werden kann. Das für die Unters. erforderliche N_2O_3 wurde aus Arsentrioxyd u. Salpetersäure (D. 1,3) dargestellt u. nach sorgfältigster Trocknung mit Phosphorpentoxyd in kleine Glaskugeln gefüllt, die zugeschmolzen wurden. Zur Analyse wurde das aus einer gewogenen Menge der fl. Substanz sich entwickelnde Gas über erhitztes Kupfer geleitet, dessen Gewichtszunahme den Sauerstoffgehalt ergab, während die vom freien Stickstoff aus einer Waschflasche verdrängte Wassermenge eine annähernde N-Best. zuläßt. Die bekannten analytischen Methoden mit Kaliumpermanganat, Kaliumjodid, Ammoniak, Harnstoff und die Nitrometermethode gaben keine konstanten Werte; bei der letzteren konnte nachgewiesen werden, daß neben NO auch Stickoxydul und Stickstoff entstehen. DD.-Bestst. im LUNGEschen Nitrometer ergaben Werte, welche auf die Anwesenheit des höheren Polymeren N_4O_6 neben N_2O_3 hinweisen, dessen Isolierung aber noch nicht gelang. Innerhalb dieser Grenzen zeigen aber die Resultate ziemlich große Differenzen in den D.D., die möglicherweise auf Unterschiede in der Darst. zurückzuführen sind, beispielsweise auf verschieden lange Trocknung mit Phosphorpentoxyd. Läßt man kons. H_2SO_4 in das Nitrometer eintreten, so wird das Gas so schnell absorbiert, daß das Nitrometer durch das Anschlagen des Quecksilbers zertrümmert wird. Durch Zusatz einer sehr geringen Menge W. sinkt D. sofort bis nahezu auf den Wert, der bei der Temperatur des Vers. für ein Gemisch von N_2O_3, NO_2 und NO rechnerisch gefunden wird. Mol.-Gew.-Bestst. durch Gefrierpunktserniedrigung des Bzl. ergaben dieselben Werte wie die DD. — Fl. Stickstofftrioxyd hat D. ca. 1,11; die grüne Farbe geht bei —2° in Indigblau über; bei —81° ist der Körper noch fl., erst in fl. Luft bildet er tiefblaue Krystalle. Es ist höchstens wl. in W.; es sinkt in Eiswasser zu Boden und zers. sich langsam zu NO u. NO_2. — Ein Vers., Stickoxyd mit Kohlenoxyd zu kondensieren, ergab ein negatives Resultat. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 239—40. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1862—66. November 1907. Oxford. Christ Church.) FRANZ.

E. G. Acheson, *Kolloidaler Graphit.* Vf. fand 1901, daß durch Zusatz einer Gerbsäurelsg. die Plastizität des Tons vergrößert wird (vergl. Chem. Ind. **26**. 512; C. **1903**. II. 1217) und die Filtrierbarkeit verloren geht. Als es sich jetzt darum handelte, den feinen, reinen, schmierigen Graphit der Acheson Company als Schmiermittel geeignet zu machen, stellte sich heraus, daß zu ihm sowohl wie zum natürlichen ein Tanninzusatz für den Zweck passend ist. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn 3—6% des Graphitgewichts an Tannin in wss. Lsg. verwendet und das Ganze lange gerührt wurde. Die Verwendung natürlichen W. mit ein wenig Ammoniakzusatz empfiehlt sich, weil die darin enthaltene CO_2 die Ausflockung verhindert. Den auf diese Weise erhaltenen kolloidalen Graphit bezeichnet Vf. als „entflockt" (deflocculated), er hält sich Wochen und Monate lang in Suspension u. läuft durch jedes Filter. Auf Zusatz von HCl erfolgt Ausflockung, doch ist der

Graphit dann immer noch so fein, daß er beim Trocknen eine harte Masse bildet. Der kolloidale Graphit hat sich als Schmiermittel für sehr rasch rotierende Wellen bewährt und schützt Eisen und Stahl im Wasser vor Rost. Notwendig war noch, den Graphit auch in Öl suspendieren zu können, da der in W. suspendierte wegen der Verdunstung des ersteren eine ausgiebige Verwendung als Schmiermittel nicht zuließ. Auch diese Aufgabe ist gelöst, so daß zwei Präparate unter den Namen *„Oildag"* und *Aquadag* in den Handel kommen. (Journ. Franklin Inst. **164**. 375 bis 382. Nov. 1907.) ETZOLD.

W. Manchot und **H. Fischer**, *Über Siliciumketten.* 1. **Vanadinaluminiumsilicide.** Wie von MANCHOT und KIESER früher (LIEBIGS Ann. **337**. 353; **342**. 356; C. **1905**. I. 334; II. 1773) berichtet worden ist, erhält man durch Zusammenschmelzen eines Metallsalzes mit Aluminium u. Kaliumsiliciumfluorid krystallisierte *Doppelsilicide.* Sehr schön krystallisierte Prodd. dieser Art bildet das Vanadin. Die Zus. des Prod. hängt von den Mengenverhältnissen der Komponenten ab, indem man im allgemeinen ein Gemisch verschiedener Verbb. erhält, die u. Mk. nach ihren verschiedenen Krystallformen erkennbar sind. Bei einem bestimmten Schmelzansatz gelang es, durch Auslesen ein einheitliches Prod. zu isolieren. — *Hexagonales Vanadinaluminiumsilicid*, $V_2Al_2Si_{12}$. Schön ausgebildete, große, hexagonale Krystalle von weißgrauer Farbe und starkem Glanz. D. 4,3. Härte etwas über 5. Das Vanadin liegt 2-wertig vor. Reagiert heftig mit Flußsäure unter B. einer rotvioletten Lsg. von *Vanadinbifluorür*, VF_2, die bei Luftzutritt oder mit überschüssiger HF grün wird unter B. von VF_3. Sehr widerstandsfähig gegen starke SS. und Hitze. Stürmisch l. in schm. Alkali. Chlor führt die Verb. bei Rotglut in flüchtige Chloride über. Zur Darst. schm. man 11,5 g Ammoniummetavanadat, 72 g Aluminium und 65 g K_2SiF_6 ca. $^3/_4$ Std. bei stärkster Glut im RÖSSLERschen Ofen und behandelt den Regulus mit Salzsäure.

2. **Konstitution der Silicide.** In ähnlicher Weise wie früher (l. c.) wurde der aus der Verb. mit Flußsäure und dann mit Kalilauge entwickelte Wasserstoff gemessen. Danach müssen in der genannten Verb. mehr als 8 Si-Atome untereinander zu einer Kette verbunden sein. (LIEBIGS Ann. **357**. 129—39. 21/11. [3/10.] 1907. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Manchot und **P. Richter**, *Über Aluminiumtitanid.* Die Vff. versuchten ohne Erfolg, den Aluminiumdoppelsiliciden (s. vorstehendes Ref.) analoge Titanide darzustellen, um das Titan auf die Fähigkeit zur Atomverkettung zu prüfen. Hierbei gelang die Isolierung eines *Aluminiumtitanides*, Al_2Ti, das in unreinem Zustande schon WÖHLER beschreibt. Zur Darst. dieser Verb. werden 24 g K_2TiF_6 u. 45,5 g Aluminium $^3/_4$ Stde. im RÖSSLERschen Ofen zusammen geschmolzen und der Regulus bei gelinder Wärme in n. Natronlauge gel. Fast silberweiße, glänzende Krystalle (mkr. quadratische Blättchen). D. 5,5. Sehr spröde. Ritzt Stahl u. Glas kaum, Flußspat undeutlich. Wird von starken Laugen oder SS. beim Kochen gel. Läuft beim Erhitzen an der Luft an, ohne zu verbrennen. Reagiert mit Chlor beim Erhitzen unter Feuererscheinung. (LIEBIGS Ann. **357**. 140—44. 21/11. [3/10.] 1907. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Laue u. **F. F. Martens**, *Bestimmung der optischen Konstanten von glühenden Metallen aus der Polarisation der seitlich emittierten Strahlung.* Das Verhältnis der Intensitäten der senkrecht u. parallel zur Emissionsebene schwingenden Strahlungen wird an Platin gemessen, wobei der Platinstreifen (100 × 10 × 0,5 mm) elektrisch auf verschiedene Temperaturen gebracht wird. Mit Licht von ca. 630 $\mu\mu$ wird gearbeitet; die Temperatur wird aus der Ausdehnung des Streifens abgeleitet.

Die von den Vff. gefundene Kurve läßt sich mit den von HAGEN u. RUBENS aus Reflexions- und Absorptionsbeobachtungen abgeleiteten Werten des Brechungsexponenten und Reflexionskoeffizienten gut darstellen ($n = 2{,}6$—$3{,}1$; Reflexionskoeffizient ca. 67%). Zwischen 800 u. 1500° ändern sich jene Konstanten nicht merkbar. (Physikal. Ztschr. 8. 853—56. 15/11. [18/9.*] 1907; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 5. 522—28. Berlin-Dresden.) W. A. ROTH-Greifswald.

Henry F. Lewis, *Der Einfluß von Aceton auf die Überführungszahlen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid in wässeriger Lösung.* Die Überführungszahlen von Salzen in A.-W.-Gemischen, in Glycerin, Methylalkohol etc. sind nahezu dieselben wie in reinem W. Dagegen scheinen die Überführungszahlen in einem Gemisch von Aceton-Wasser erheblich niedriger zu sein als in reinem W. — Vf. elektrolysiert in einem einfachen Überführungsapp. Lsgg. von KCl und NaCl in W. mit und ohne Zusatz von Aceton und vergleicht die Überführungszahlen von Cl'. Die Überführungszahl wird z. B. in rein wss. Lsg. von KCl zu 0,49 gefunden, bei Zusatz von $^1/_2$ Teil Aceton 0,37, bei Zusatz von $^3/_4$ Teilen Aceton 0,29. Analog so verhalten sich Lsgg. von NaCl. — Die erhaltenen Zahlen sind nur ungefähre; sie zeigen aber, daß jedenfalls Zusatz von Aceton zu der wss. Lsg. dieser Salze die Überführungszahl beträchtlich erniedrigt. (Journ. of Physical Chem. 11. 569—73. Okt. [Mai] 1907. Toronto. The University.) BRILL.

R. Kremann und **F. Kerschbaum**, *Über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser und Wasser im Kaliumjodid bei tiefen Temperaturen.* In den Löslichkeitsbestst. MEUSSERS (Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 79; C. 1905. I. 854) sind Angaben über das Intervall 53,5—42,7% KJ in Form experimenteller Belege nicht gegeben, der eutektische Punkt wurde vielmehr extrapoliert. Die Vff. hielten für nicht unwahrscheinlich, daß bei diesem Verf. Krystallwasserhydrate entgangen seien, und haben die Löslichkeit des KJ eingehender verfolgt. Die Temperaturmessung geschah mit Thermoelement u. Spiegelgalvanometer, wobei das Auftreten, bezw. Auflösen der ersten Krystalle beobachtet wurde. Die Vff. fanden die Löslichkeitslinien ebenfalls ohne Anzeichen von Umwandlungspunkten verlaufend, jedoch etwas tiefer liegend als von MEUSSER angegeben, und sich den in LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen angegebenen Werten noch besser anschließend. Der eutektische Punkt liegt bei einer Zus. von 52,2% KJ und —23°, oder genauer —23,1°. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 218—22. 25/11. [2/10.] 1907. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

P. Oberhoffer, *Über die spezifische Wärme des Eisens.* Die Best. der spez. Wärme des Fe ist durch seine leichte Oxydierbarkeit bei höheren Temperaturen und die Existenz mehrerer Modifikationen erschwert. Infolgedessen zeigen die bisherigen Bestst. keine gute Übereinstimmung. Vf. arbeitete eine neue, die sog. Vakuummethode aus: Das innere Calorimeterrohr eines BUNSENschen Eiscalorimeters wird mit einem elektrischen Ofen (aus Glas mit Heizkörper aus einer spiralförmig geschnittenen Kohleröhre) luftdicht verbunden. Ofen u. Calorimeter können durch einen Hahn voneinander abgeschlossen (um die Strahlung des Ofens unschädlich zu machen) u. unabhängig voneinander mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden werden. In dem Heizofen ist ein LE CHATELIERsches Pyrometer, sowie eine Vorrichtung angebracht, den an einem dünnen Pt-Draht aufgehängten Versuchskörper im gewünschten Augenblick in das darunter befindliche Calorimeter fallen zu lassen. — Mittlere spez. Wärme von KRUPPschem Flußeisen: bei 250° 0,1221; 500° 0,1366; 650° 0,1463; 700° 0,1594; 750° 0,1675; 800° 0,1698; 1000° 0,1678; 1250° 0,1666; 1500° 0,1667. — Jeder Modifikation des Eisens entspricht ein bestimmter Verlauf der Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme. Zwischen 650 und 700°

zeigt die Kurve scharfe Richtungsänderung. Die spes. Wärme des α-Eisens nimmt fast proportional mit der Temperatur zu, die des γ-Eisen bleibt praktisch konstant, die des β-Eisens ist die größte. Beobachtungen aus der Walzpraxis deuten in Übereinstimmung mit der RICHARZschen (Ann. der Physik **48**. [2] 708 [1893]; **67**. 704 [1899]; ferner cf. WIGAND, Diss. Marburg 1905) kinetischen Theorie fester Körper daraufhin, daß gerade β-Eisen die geringste D. besitzt. (Metallurgie Nr. 12. 13 und 14; nach Stahl u. Eisen **27**. 1764—67. 4/12. 1907. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

M. I. Wilbert, *Nascierendes Ferrocarbonat* stellt man dar durch Auflösen von 3,2 g Ferrosulfat in 1,5 ccm W., Verdünnen mit Glycerin, Zusatz von 1,6 g K-Carbonat in Glycerin und Auffüllen mit Glycerin bis auf 100 ccm. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 525—26. Nov. 1907.) LEIMBACH.

I. Bellucci u. F. Carnevali, *Über die Molekulargröße der Ferronitrosulfüre.* (Vgl. BELLUCCI u. VENDITORI, Gaz. chim. ital. **35**. II. 518; BELLUCCI u. CECCHETTI, Gaz. chim. ital. **37**. I. 162; BELLUCCI u. CARNEVALI, Gaz. chim. ital. **37**. II. 22; C. **1906**. I. 218; **1907**. II. 378. 967.) Vff. haben zunächst die Verss. von MARCHLEWSKI und SACHS (Ztschr. f. anorg. Ch. **2**. 175), die einzigen bisher ausgeführten Unterss. über die Molekulargröße der *Ferronitrosulfüre* wiederholt, aber gefunden, daß bei ebullioskopischen Bestst. auch mit ganz reinen Nitrosulfüren (*K- Na- und Pyridinsalz*), sowie sorgfältig gereinigtem Ä. immer schwankende, untereinander wenig übereinstimmende Zahlen erhalten wurden. Bei unreinem, alkoholhaltigem Ä. wurden sogar statt Erhöhungen des Kp. Erniedrigungen beobachtet. Die Best. der elektrischen Leitfähigkeit wss. Lagg. von sorgfältig gereinigtem $[Fe_4(NO)_7S_3]Na$ ergab, verglichen mit den von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. **2**. 53) gefundenen Werten der Leitfähigkeit von AsO_4H_2Na u. C_3H_7COONa, daß den Nitrosulfüren ein einfaches Mol.-Gew. zukommt. Kryoskopische Bestimmungen in W. ergaben für $[Fe_4(NO)_7S_3]Na$ ein Mol.-Gew. von 262,7, bezw. 288,9 (Theorie 552), ebensolche ebullioskopische für $[Fe_4(NO)_7S_3]K$ 269,9 u. 293,6 (Theorie 569,6). Danach erleiden die Na- und K-Nitrosulfüre in starker wss. Verdünnung eine völlige n. elektrolytische Dissoziation, ein weiterer Beweis für ihre stark komplexe Natur. Da in Bzl. keines der bisher dargestellten Nitrosulfüre l., führten Vff. ebullioskopische Bestst. von $[Fe_4(NO)_7S_3]Na, 2H_2O$, bezw. $[Fe_4(NO)_7S_3]K$ in Aceton, sowie mit dem K-Salz noch kryoskopische Bestst. in Nitrobenzol durch. In allen diesen Fällen waren die Nitrosulfüre vollständig dissoziiert und leiteten gut den elektrolytischen Strom. Diese Verss. bestätigten die schon mehrfach hervorgehobene komplexe Natur der Nitrosulfüre, die auch dadurch erwiesen wird, daß eine Lsg. von $[Fe_4(NO)_7S_3]K$ in 99%ig. A. im geschlossenen Gefäß selbst mehrere Tage sich in direktem Sonnenlicht unverändert, ohne Zers. aufzuweisen, hält, so daß man nach Verdampfen des Lösungsmittels das ursprüngliche Nitrosulfür in guten Krystallen wiedererhält. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 584—90. 20/10. 1907. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Peters, *Die elektrolytische Trägheit des Ferrioxyds.* In den DRP. 180672 und 190236 findet sich die Angabe, daß sich auf chemischem Wege hergestelltes *Ferrioxyd* nicht oder nur schwer elektrolytisch reduzieren läßt. Demnach müßten aus ihm hergestellte negative Platten des alkal. Akkumulators eine geringere Kapazität haben als aus Eisenmonosulfid erhaltene. Zur Prüfung dieser Angabe wurde FeS einerseits und natürlicher, also auf chemischem Wege entstandener Eisenglanz mit Graphitflocken zu Pastillen gepreßt und abwechselnd elektrolytisch reduziert und oxydiert. Die schließlich formierten Platten zeigten keine wesentlichen Unterschiede

in ihrer Kapazität. Auch an auf verschiedenen Wegen hergestellten künstlichen Eisenoxydpräparaten konnte keine elektrolytische Trägheit festgestellt werden. (Zentralblatt für Akkumulatoren 8. 165—66. 20/10. 1907. Sep. v. Vf.) SACKUR.

H. Reynolds, *Mangan und das periodische System.* Die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften des *Mangans* lassen sich besser erklären, wenn man dasselbe in die achte, statt, wie es gewöhnlich geschieht, in die siebente Gruppe des periodischen Systems einreiht. (Chem. News 96. 260. 29/11. 1907.) HENLE.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniumsalze.* Eine durch Luft oxydierte ammoniakal. $CoNO_3$-Lsg. scheidet auf Zusatz von H_2SO_4 ein Gemisch von rotem u. grünem Salze aus. Mit der roten Reihe hat sich Vf. und BASELLI schon früher beschäftigt und die Salze als *Imidooctammindioldikobaltisalze* bezeichnet (Ztschr. f. anorg. Ch. 16. 111; C. 98. I. 770). Durch vorliegende Unters. hat Vf. aber festgestellt, daß das zugehörige Nitrat keiner Nitratoreihe angehören kann, weil sämtliche NO_3 u. im entsprechenden Rhodanat alle SCN durch andere Säurereste ersetzbar sind. Für die Formel $\left[(H_3N)_4Co \cdot NH \cdot Co<^{OH_2}_{(NH_3)_4}\right]\cdot$ ist bewiesen, daß die Co dreiwertig, jedes Co 4 NH_3 kettet, die Bindung der Co durch ein N ermittelt wird und das komplexe Radikal noch eine Gruppe mit 1 O enthält. Neben dieser gibt es noch eine zweite Formel $\left[(NH_3)_4Co<^{OH}_{NH_2}>Co(NH_3)_4\right]$. Da ein Nachweis für das Vorhandensein einer Imidogruppe nicht gelingt (z. B. mit NO_2 keine Nitrosoverb.), ferner die Verbb., wie nach der ersten Formel zu erwarten war, nicht sauer reagieren, und sich auf Grund der zweiten Formel alle Eigenschaften der Verbb. erklären lassen, so entscheidet sich Vf. für die letztere. Auf diese Weise stellen sich die Salze dieser Reihe an die Seite der früher beschriebenen Octamindioldikobaltisalze $\left[(NH_3)_4Co<^{OH}_{OH}>Co(NH_3)_4\right]X_4$. Vf. schlägt für die neue Reihe die Bezeichnung *Octammin-μ-amino-ol-dikobaltisalze.* Die Diolsalze lassen sich durch kons. HCl in ein Mol. Diaquotetrammin und Diacidotetramminsalz spalten, ebenso kann die Ol-Brücke der hier beschriebenen Salze durch k. Halogenwasserstoffsäure zur Verb. $\left[^{H_2O}_{(NH_3)_4}Co \cdot NH_2 \cdot Co\,^{Cl}_{(NH_3)_4}\right]Cl_4$, *Acidoaquooctammin-μ-aminodikobaltisalze* gespalten werden, während die Aminobrücke nicht angegriffen wird.

Experimenteller Teil. I. Darst. von *Vortmanns Sulfat.* 100 g $[Co(OH_2)_6](NO_3)_2$ werden in 100 ccm H_2O gel., die filtrierte Lsg. wird mit 846 ccm 23%igem NH_3 u. 154 ccm W. vermischt. Die braunrote Lsg. wird bei 30—32° durch 8-stdg. Durchsaugen von Luft oxydiert, so daß sich aber keine Krystalle von Oxykobaltiaknitrat abscheiden. Die oxydierte Fl. läßt man über Nacht stehen, verteilt sie auf 2 Kolben u. neutralisiert durch Zufließenlassen von verd. H_2SO_4 bei 10°. Im Neutralisationspunkte tritt kräftige Gasentw. ein. Aus der neutralisierten Lsg. scheidet sich das Sulfat in rotbraunen bis braunschwarzen Krystallschüppchen ab. 50 g davon werden mit 100 g kons. HNO_3 verrieben. Die entstandene blaurote M. verreibt man mit W. und laugt aus, bis die grüne Lsg. einer roten Platz macht. Das rote Salz ist das *Octammin-μ-sulfatoaminodikobaltinitrat.* Dieses wird mit der 15-fachen Menge kons. HCl überschichtet und stehen gelassen, bis sich das rotviolette Salz in braunes umgewandelt hat. Das Salz wird säurefrei gewaschen u. in W. gelöst und durch HCl gefällt als braunviolette Krystalle, die als Chlorochlorid zunächst bezeichnet werden, aber noch der Unters. bedürfen. — Octammino-μ-amino-oldikobaltisalze. *Chlorid*, $\left[(H_3N)_4Co<^{NH_2}_{OH}>Co(NH_3)_4\right]Cl_4 + 4H_2O$. B. aus dem

Chlorochlorid durch Einw. von W., glänzende, flach prismatische, braunrote Krystalle, die in 36 Teilen schwach essigsaurem Wasser löslich sind. — *Bromid*, $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]Br_4 + 4H_2O$. B. aus dem aus dem Sulfat erhaltenen Bromid durch essigsaures W. primatische Krystalle von granatroter Farbe. — *Nitrat*, $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right](NO_3)_4$. B. aus 2 g Chlorid, gelöst in 50 ccm essigsäurehaltigem Wasser, auf Zusatz von $^1/_2$ Mol. kons. HNO_3. Der entstehende Rückstand wird wieder gelöst und mit etwas $AgNO_3 + ^1/_2$ Mol. kons. HNO_3 versetzt. Dunkelrote Nädelchen. — *Sulfat*, $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]SO_4 + 2H_2O$. B. aus dem Chlorid, etwas $AgNO_3 +$ verd. H_2SO_4 granatrote, prismatische Kryställchen. — *Dithionat*, $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right](S_2O_6)_2 + 2H_2O$. Bildung aus dem Chlorid $+ Na_2S_2O_6$ federartige, dunkelhimbeerrote Blätter. — *Rhodanat*, $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right](SCN)_4$. B. aus dem Chlorid + KSCN rote, in federähnlichen Aggregaten verwachsene Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4605 bis 4615. 23/11. [12/11.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Über 1,2-Dichlorotetramminkobaltisalze* (*Ammoniakvioleosalze*). Bei den Tetramminverbb. ist bisher nur für die Dinitrito- und Disulfitosalze Stereoisomerie nachgewiesen worden. Es ist gelungen, diese Erscheinung auch bei Dichloroverbb. wiederzufinden. Die bis jetzt bekannten Dichloroverbb. $[Cl_2Co(NH_3)_4]X$ sind vom Vf. und KLEIN als grüne Praseosalze beschrieben worden (Ztschr. f. anorg. Ch. **14**. 28; C. **97**. I. 683). JÖRGENSEN hat äthylendiaminhaltige Verbb. der allgemeinen Formel $[Cl_2Co\,en_2]X$ dargestellt und eine violette, isomere *Violeosalze* genannte Reihe beschrieben. Verfasser hat das Chlorid der Violeoammoniakreihe bei der Spaltung der Oktamindioldikobaltisalze (Seite 9) mit HCl beobachtet, wobei es neben 1,2-Dichlorotetramminkobaltichlorid entsteht. Das Gemisch ist blaubläulichrot, gibt an Wasser das leichter lösliche Diaquosalz ab und läßt ein schwerer lösliches Salz von blauer Farbe (Violeosalz) zurück. Zur Reinigung führt man das rohe Produkt in das in Wasser fast unlösliche Dithionat über, aus dem beim Verreiben mit NH_4Cl reines Chlorid erhalten wird. Von den äthylendiaminhaltigen Verbb. unterscheiden sich die vorliegenden durch erhebliche Verschiebung des Farbtones nach blau, die Löslichkeit nimmt vom Chlorid nach dem Jodid hin ab. Die Beständigkeit der Salze in wss. Lsg. ist geringer als die der entsprechenden Praseosalze, indem sie in Chloroaquoverbb. übergehen. Violeochlorid verwandelt sich unter kons. HCl in Praseochlorid, daß die beschriebenen Salze der cis-Form angehören müssen, ergibt sich aus ihrer Bildungsweise unter Beachtung des Konfigurationsmodells, was außerdem mit den für die äthylendiaminhaltigen Verbb. abgeleiteten Formeln in Einklang ist.

Experimenteller Teil. Aus Carbonatotetramminkobaltsulfat wird durch verd. H_2SO_4 und NH_3 (nachträglich) + A. Hydroxoaquotetramminsulfat gebildet, dieses durch Erhitzen während 12 Stdn. in Diolsulfat u. letzteres durch Eintragen in NH_4Cl in das Chlorid verwandelt. — *Violeodithionat*. 5 g Chlorid werden unter guter Kühlung mit 10 ccm bei −12° gesättigte HCl verrieben und schnell auf Tonplatte mit A. gewaschen. Die wss. Aufschwemmung des Rückstandes läßt beim sofortigen Filtrieren ein blaues Salz zurück. 1 g dieses Salzes wird mit eiskaltem W. geschüttelt, die entstandene Lsg. mit Dithionat versetzt, wobei sich das cis-Kobaltdithionat in kleinen blauvioletten Kryställchen abscheidet u. sofort abfiltriert werden muß. — *1,2-Dichlorotetramminkobaltichlorid*, $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl \cdot ^1/_2H_2O$. B. aus

dem Dithionat und NH_4Cl violettstichig dunkelblau in W. ll. Nadeln oder Prismen. In der wss. Lsg. erzeugen NH_4Br, NH_4SCN, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ krystallinische Salze. Durch kons. HNO_3 + 1/2 verd. H_2SO_4 fällt Nitrat und Sulfat als violettblaues Krystallpulver aus. Andere Ndd. entstehen mit K_2PtCl_4, H_2PtCl_6, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4. — *Bromid*, $[Cl_2Co(NH_3)_4]Br$, violettblaue, derbe, zu Aggregaten vereinigte Kryställchen. — *Jodid*, $[Cl_2Co(NH_3)_4]J$, glänzende, graublaue, in W. weniger als Bromid und Chlorid l. Kryställchen. — *Nitrat*, $[Cl_2Co(NH_3)_4]NO_3$, violettblaue, sechseckige Blättchen. B. aus der wss., eiskalten Lsg. durch kons. HNO_3. — *Dithionat*, $[Cl_2Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$, glänzende Blättchen u. Nadeln. — *Sulfat*, $[Cl_2Co(NH_3)_4]_2 \cdot SO_4$ + 1/2 H_2O, blauviolette, derbe, in W. swl. Kryställchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4817—25. 7/12. [21/11.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniake.* VII. Mitteilung. Hexammintrioldikobaltisalze, $\left[(H_3N)_3Co\begin{smallmatrix}OH\\OH\\OH\end{smallmatrix}Co\cdot(NH_3)_3\right]X_3$. In den Dissertationen von A. GRÜN und BINDSCHEDLER (Zürich 1901) wurden rote Salze einer Verbindungsreihe beschrieben, die auf 2 Co, 6 NH_3, aber nur 3 S.-Reste enthielten. Trotz der einfachen Zus. konnte kein befriedigendes Konstitutionsbild aufgestellt werden. Die Unterss. der Ol-Metalle haben auch hier den Schlüssel zur Konstitutionserschließung gegeben, wie sie durch obige Formulierung zum Ausdruck kommt.

1. Bildungsweise der Hexammintrioldikobaltisalze. Die Salze entstehen aus einfachen Triamminsalzen, Chlorid durch NaOH auf Dichloroaquotriamminkobaltichlorid, Sulfat durch Einw. von NaOH auf Chloroaquotriamminkobaltisulfat, Bromid beim Erwärmen von Chlorobromoaquotriamminkobaltibromid mit wenig W. Wahrscheinlich entstehen bei allen Bildungsweisen zunächst Trihydroxotriamminverbb., die sich dann unter Austritt von 3 W. kuppeln. 2. Dargestellte Salze. Chlorid, Bromid, Sulfat, Rhodanat, Dithionat, Nitrat. 3. Konstitutionsbest. Über die Verteilung der NH_3 auf die Co-Atome hat die Spaltung mit kons. HCl Aufschluß gegeben. Es entstehen quantitativ Triamminkobaltisalze, beim Spalten mit gewöhnlicher HCl entsteht Dichloroaquotriamminkobaltichlorid. Sämtliche Säurereste sind ionisierbar, in wss. Lsg. reagieren die Salze neutral gegen Lackmus. Wären sie Aquosalze, müßten sie sauer reagieren. Die in Rede stehenden Salze sind isomer mit früher beschriebenen Dodekamminhexoltetrakobaltisalzen, $[(H_3N)_3 \cdot Co(OH)_3Co \cdot (NH_3)_3]X_3$ u. $[Co(OH)_3[Co(NH_3)_4]_3]X_6$. Der Nachweis der Existenz der beschriebenen Verbb. wird für die Chemie der basischen Salze dreiwertiger Metalle wichtige Konsequenzen haben.

Experimenteller Teil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit **E. Bindschedler**, **A. Grün**, **O. de Vries**. Darstellung des Chlorids: 5 g Dichloroaquotriamminkobaltchlorid werden mit 5 ccm W. angefeuchtet unter Erwärmen. Aus einer Bürette läßt man 2,9 ccm NaOH (40 + 100) zufließen. Das entstandene rote Filtrat scheidet im Kältegemisch nadelförmige Krystalle in geringer Menge ab, die das gesuchte Prod. darstellen. Über die Darst. der übrigen Verbb. siehe Original. — II. Hexammintrioldikobaltisalze. *Chlorid*, $[(H_3N)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]Cl_3 + H_2O$. Darst. zweckmäßig aus dem Sulfat durch $BaCl_2$. Glänzende, bräunlichrote Nadeln aus verd. A., die bei 80° geringen Gewichtsverlust erleiden, bei 100° sich schwärzen. — *Bromid*, $[(H_3N)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]Br_3$. B. aus 10 g Chlorobromoaquotriamminkobaltibromid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4704; C. **1905**. I. 212) durch Erwärmen mit 50 ccm W. Nach Lsg. des Ausgangsprod. läßt man erkalten. Die Krystalle löst man in W., versetzt mit etwas $Na_2S_2O_3$ und erhält das Bromid aus der Lsg. auf Zusatz von NH_4Br als rotes Krystallpulver, das in 13 ccm W. l. ist. — *Nitrat*, $[(H_3N)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3](NO_3)_3 + 2H_2O$. Aus dem Bromid durch festen Salpeter

rote Krystallschüppchen. — *Sulfat*, $[(H_2N)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Darst. aus der wss. Lsg. des Chlorids durch Na_2SO_4 hellrote, in k. W. wl. Schüppchen. — *Dithionat*, $[(H_2N)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]_2(S_2O_6)_3 + H_2O$. Darst. aus der Lsg. des Bromids durch $Na_2S_2O_6$ dunkelrote, in W. wl. Nadeln oder Prismen, die sich bei längerem Stehen oder Erhitzen mit W. zers. — *Rhodanat*, $[(H_2N)Co(OH)_3Co(NH_3)_3]\cdot(SCN)_3$. Darst. aus dem entsprechenden Chlorid + KSCN dunkelrote Nadeln, von denen 1 Tl. in 3 Tln. W. l. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4834—44. 7/12. [27/11.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

J. Sand u. G. Bökmann, *Mehrkernige Kobaltipentammine*. Die Vff. beschreiben Kobaltiverbb., die durch Behandlung der schwarzen Nitrososalze, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}Cl_4$, mit alkoh. Jodlsg. entstehen. Das grüne aus dem Chlorid entstehende Rohprod. liefert mit KJ, HCl und HNO_3 apfelgrüne Fällungen von $Co_2J_2Cl(NH_3)_{15}J_3\cdot 2H_2O$, $Co_2J_2Cl(NH_3)_{15}(NO_3)_3\cdot 2H_2O$, $Co_2J_2Cl(NH_3)_{15}Cl_3\cdot 2H_2O$. Wenn man das Einwirkungsprod. von J auf das Kobaltonitrat mit HNO_3 kocht, so erhält man $Co_2J_2(NO_3)\cdot(NH_3)_{15}(NO_3)_3\cdot 2H_2O$. Aus der molekularen Leitfähigkeit ist zu schließen, daß in den Salzen auf 1 Co zwei ionisierbare Säurereste enthalten sind. Im komplexen Kation sind stets auf 3 Co, 2 J und 1 Cl neben den 15 NH_3 in nicht ionogener Bindung vorhanden. Da außerdem immer 2 H_2O vorhanden sind, so ist nicht unwahrscheinlich, daß gerade die Wassermoleküle den Zusammenhalt der 3 Co bewirken.

I. Einw. von Jod auf das schwarze Nitrosopentamminkobaltochlorid. Das schwarze Chlorid, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}Cl_4$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2083; C. **1903**. II. 340) wird gepulvert mit absol. alkoh. Jodlsg. gekocht, der Rückstand wird mit 10%ig. HCl behandelt, der dann verbleibende Rückstand in W. gelöst und mit h. HCl versetzt. Die freie, krystallinische, apfelgrüne Fällung wird abgesaugt und mit HCl, Alkohol, Äther gewaschen. Von den sieben Cl sind 6 durch J oder NO_3 in doppelter Umsetzung auszutauschen. Dieser Umstand steht mit den Leitfähigkeitsmessungen in Übereinstimmung. Die entstehenden Verbb. sind ebenfalls apfelgrün.

II. Einw. von Jod auf das schwarze Nitrosopentamminkobaltonitrat, dessen Darst. schon beschrieben wurde (LIEBIGs Ann. **329**. 194; C. **1903**. II. 1417). Die schwarzen Krystalle dieses Salzes, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4$, werden mit alkoh. Jodlsg. verrieben, wobei schon in der Kälte Jodierung eintritt, die in kurzem Erhitzen vollständig wird. Der gewaschene Rückstand gibt, mit 20%ig. HNO_3 gekocht, ein blaßgrünes, wl. Salz von $[Co_2J_2(NO_3)(NH_3)_{10}(H_2O)_2](NO_3)_5$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4497—4504. 23/11. [19/10.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) MEUSSER.

J. Sand u. Johanna Maas, *Verbindungen des vierwertigen Molybdäns*. Unter den Reduktionsprodd. der Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lsg. erhält man eine Verb. in Form des Zn-Salzes folgender Zus. $[Mo(SCN)_3(NH_3)_4]Zn$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1761; C. **1906**. II. 217). Diese war der Ausgangspunkt der folgenden Unters. Erhitzt man dieses Salz mit verd. Eg., so krystallisiert aus dem Filtrat zinkfreies *Rhodanid* (I.) in gelbglänzenden, feldspatähnlichen Krystallen. Zur Reindarstellung dieses Salz wird gelbes Zn-Salz mit 50%ig. Eg. gekocht. Aus dem dunkelgrünen Filtrate krystallisieren glänzende, nochmals aus Eg. umzukrystallisierende Krystalle. Deren molekulare Leitfähigkeit steigt mit wachsender Verdünnung in sehr steiler Kurve. Das Salz ist nicht ll. in Eg., l. in W., ll. in A. Aus kons. NH_4SCN-Lsg. kann man einen großen Teil mit Ä. ausschütteln. Nicht trockener Ä. färbt sich an der Luft dann rasch. Die Grundsubstanz der Reihe $[Mo(SCN)_3(NH_3)_3H_2O]H_2\cdot 3H_2O$ ließ sich durch Krystallisierenlassen der elektrolytisch

reduzierten NH_4-Molybdatrhodanammoniumlsg. gewinnen als gelbe, spitze Nadeln, die im Vakuum über H_2SO_4 sich braun, an der Luft wieder gelb färben. Löst man das Salz in A., so fällt Bzl. ein gelbes, A. enthaltendes, schweres Krystallpulver mit der Zus. $[Mo(SCN)_3(NH_3)_3(H_2O)]H_2O \cdot {}^1/_2(C_2H_6O)$ oder ${}^3/_2(C_2H_6O) \cdot H_2O$. Mit Propylalkohol wurde eine Verb. folgender Zus. erhalten $[Mo(CSN)_3(NH_3)_3H_2O]H_2O \cdot {}^3/_2(C_3H_8O) \cdot H_2O + {}^1/_2HCl$. Der Cl-Gehalt wurde bei allen Verss. wiedergefunden. Die letztgenannten Verbb. lassen sich leicht in das Acetat überführen. Die entsprechende Propionsäureverb. enthält nur ${}^3/_2$ Mol. Propionsäure nach der Formel $[Mo(SCN)_3(NH_3)_3H_2O]H_2O \cdot {}^3/_2C_3H_6O_2 \cdot 1(H_2O)$.

II. Verbb. mit Äthylendiamin. Das alkoholhaltige Prod. gibt, in alkoh. Lsg. mit Äthylendiaminhydrat versetzt, nach kurzem Kochen gelbe, perlmutterglänzende Blättchen von wahrscheinlich der Konstitution II. Mit NH_3 erhält man

I.

$$\left[Mo^{IV}(SCN)_3 \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \\ NH_3 \\ H_2O \end{matrix}\right] \begin{matrix} H \\ H \\ HO \cdot OC \cdot CH_3 \end{matrix}$$

II.

$$\left[Mo(SCN)_3 \begin{matrix} C_2H_4(NH_2)_2 \\ C_2H_4(NH_2)_2 \\ C_2H_4(NH_2)_2 \\ H_2O \end{matrix}\right] \begin{matrix} H \cdot NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH_2 \\ H \cdot NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH_2 \end{matrix}$$

aus dieser Verb. ein Salz, das gleichzeitig NH_3 und Amin enthält.

III. Wertigkeit des Molybdäns in den gelben Komplexrhodaniden. Daß man aus dem reinen $MoCl_3$ nicht zum gelben Zn-Salz kommen kann, ist schon gezeigt worden. Durch Titration mit $KMnO_4$ nach Verjagen der HSCN durch HCl erhält man Zahlen, die mehr für vier-, als dreiwertiges Mo stimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4504—13. 23/11. [19/10.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) MEUSSER.

Marcel Guichard, *Über eine neue Uranverbindung, das Tetrajodid.* Das in evakuierten Röhren in der S. 7 angegebenen Weise aus metallischem Uran u. Jod dargestellte *Urantetrajodid*, UJ_4, bildet eine geschmolzene krystallinische M. oder ein Haufwerk von feinen, schwarzen Nadeln, F. ca. 500°, D^{15}. 5,6, zwischen 500 u. 600° im Vakuum etwas flüchtig. Bezüglich der Analyse vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1430; C. **1907**. II. 781. Beim Erhitzen im H-Strom verliert das Tetrajodid allmählich Jod in Form von HJ, durch Chlor wird es bereits in der Kälte unter Wärmeentw. und B. von JCl_3 und schwarzem Uranchlorid zers., beim Erhitzen in trockenem O oder trockener Luft unter Feuererscheinung und Abspaltung des gesamten Jods in grünes Oxyd, U_3O_8, verwandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur übersieht sich das Tetrajodid an trockener Luft mit kleinen Jodkrystallen unter gleichzeitiger Absorption von O. Feuchte Luft wirkt gleichzeitig durch ihren O und ihren Wasserdampf auf das UJ_4 ein. In W. ist das UJ_4 bei Luftabschluß ll. zu einer grünen, stark sauren Fl., die nach Art der Uranosalze durch NH_3 rotbraun, durch Schwefelammonium schwarzbraun gefällt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 921—22. [25/11*. 1907.].) DÜSTERBEHN.

Arrigo Mazzucchelli und **Ferrucio Bimbi**, *Über einige komplexe Salze des Uranperoxyds.* (Vgl. MAZZUCCHELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 429. 494; C. **1907**. I. 303. 304.) MAZZUCCHELLI schlägt vor, die im folgenden beschriebenen Persalze des Urans und ebenso die früher dargestellten entsprechenden Verbb. von Mo, Wo und Ti (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 963; II. 265. 349; C. **1907**. II. 883. 1394. 1484) nach dem Vorgange von MUTHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1836; C. **98**. II. 536) als *Ososalze* zu bezeichnen, z. B. als *Ammoniumosouranylacetat* das Salz $UO_4,UO_2(C_2H_3O_2)_2,2C_2H_3O_2NH_4$. Zur Darst. des letzteren werden kryst. Urannitrat und 10 g Ammoniumacetat auf 110 ccm Lsg.

gebracht und mit 20 ccm 1,5-n. H_2O_2 versetzt. Gelbe Nädelchen, mit reinem W. oder mit einer konzentrierteren Ammoniumacetatlsg. und darauffolgendem längerem Erhitzen, bezw. bei Zusatz von H_2O_2 sich zersetzend. Das entsprechende Ba-Salz $UO_4Ba(C_2H_3O_2)_2, 6H_2O$ wurde erhalten, indem 3,2 g Uranylacetat und 15,5 g kryst. Barytacetat in w. W. unter Zusatz von 4 ccm Eg. gel., auf 55 ccm aufgefüllt und mit 1 ccm MERCKschem Perhydrol versetzt wurden. Gelbes Pulver, mit W. sich zers. Analog den Acetaten ließ sich auch ein *Uranylosovalerianat* der Formel $UO_4, UO_2(C_5H_9O_2)_2, 2NaC_5H_9O_2, 13H_2O$, gelbes Pulver, gewinnen, indem eine konz. Lsg. von Uranylnitrat in überschüssiges 15%ig. Natriumvalerianat gegossen (B. von hellgelbem *Natriumuranylvalerianat*) und dann mit ungenügendem Perhydrol versetzt wurde. — Aus einer gesättigten Lsg. von Uranylammoniumoxalat fällt H_2O_2 ein gelbes Pulver der Zus. $UO_4, UO_2(C_2O_4NH_4)_2$, während in Ggw. einer gesättigten Ammoniumoxalatlsg. ein ebenfalls gelbes Pulver der Formel $UO_4, UO_2(C_2O_4NH_4)_2, 2C_2O_4(NH_4)_2, 7H_2O$ gewonnen wird. In verd. Ammoniumoxalatlsg. gibt H_2O_2 nur eine Gelbfärbung, und erst durch etwas A. wird die *Verb.* $UO_4, UO_2(C_2O_4NH_4)_2, 2C_2O_4(NH_4)_2, 3H_2O$ erhalten. Auch das entsprechende Ozouranylnatriumsuccinat scheint existenzfähig; ferner gelang es, ein *Phthalat* $UO_4, C_8H_4O_4Na_2, 5H_2O$, gelbe Flocken, zu isolieren, in dem ebenfalls der komplexe Typus $UO_2<\begin{matrix}O_2\cdot Na\\C_8H_4O_4\cdot Na\end{matrix}$ bezw. verdoppelt anzunehmen ist. — Ozosalze anorganischer SS. ließen sich nur schwer isolieren. Erhalten wurden a) $2UO_4, Na_4P_2O_7, 18H_2O$. B. Natriumuranylpyrophosphat, $UO_2(P_2O_7)Na_2$, in W. mit der äquivalenten Menge Natriumpyrophosphat gel., wurde mit H_2O_2 versetzt. Wachsähnliche M., l. in W. unter geringer Zers. b) $UO_4, CO_3(NH_4)_2, 2H_2O$. B. Man behandelt eine ziemlich konz. Lsg. von Ammoniumuranylcarbonat, nachdem man durch das Salz in einer Suspension von Ammoniumuranat CO_2 durchgeleitet, mit H_2O_2. A. fällt ein rotes Pulver aus. — Weitere Mitteilungen über diese neuen Ozosalze sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 576—84. 20/10. 1907. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Wilhelm Prandtl und **Hans Murschhauser**, *Über das Spratzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle.* Die Vff. verfolgen die von PRANDTL mitgeteilte Beobachtung der Sauerstoffaufnahme und -abgabe durch Metallvanadylvanadate (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 657; C. **1905**. I. 723). Es geben nur die Oxyde (Carbonate, Phosphate, Nitrate) der einwertigen Metalle der 1. Gruppe des periodischen Systems mit Vanadinpentoxyd beim Erstarren spratzende Schmelzen, und zwar Ag und Na am meisten, K und Li etwa $^1/_3$ davon, Rb und Co kaum merklich. Bei den Mischungen $20V_2O_5 : 1Me_2O$, $10V_2O_5$, 9, 8, 7, 6 usf. $V_2O_5 : 1Me_2O$ sieht man ein Maximum des Ansteigens der von $1V_2O_5$ entwickelten Menge O_2 bei $Na_2O\cdot 6P_2O_5$ u. $Ag_2O\cdot 6V_2O_5$, bei K, Rb, Co bei $5V_2O_5$, bei Li in der Verb. $Li_2O\cdot 6V_2O_5$. Die Sauerstoffentw. ist bedingt durch die B. von Metallvanadylvanadaten, die jedoch nicht die Prodd. der ersten Krystallisation sind, wahrscheinlich krystallisieren zuerst saure Vanadate aus. Der Zerfall tritt erst nach weitgehender Krystallisation ein und dann unter beträchtlicher Wärmeentw. Alle spratzenden Schmelzen desselben Oxyds scheiden das gleiche Vanadylvanadat aus. So erhält man immer Ag_2O oder $Na_2O\cdot V_2O_4\cdot 5V_2O_5$ u. $2K_2O\cdot V_2O_4\cdot 9V_2O_5$ u. $4Li_2O\cdot V_2O_4\cdot 7V_2O_5$. Trifft dies zu, so kann man, wie die Vff. zeigen, die Menge O_2 berechnen, welche jeweils abgegeben werden kann. Trägt man die für 10 g V_2O_5 berechneten Mengen in eine Kurve ein, so zeigt sich ein Maximum mit scharfem Knick. Nach HAUTEFEUILLE erstarren Vanadatschmelzen bei rascher Abkühlung glasig ohne O_2-Entw., was die Vff. nie beobachtet haben. Die für die K-Verbb. berechneten O_2-Mengen sind erheblich größer als die gefundenen, noch geringer ist die Rk.-Geschwindigkeit bei Rb- und Cs-Verbb. Das *Lithiumvanadylvanadat*, $4Li_2O\cdot V_2O_4\cdot 7V_2O_5$, liefert

auch weit geringere O_2-Mengen, als berechnet wurden. Wurden zwei verschiedene Metalloxyde mit V_2O_5 geschmolzen, so blieb z. B. bei $Na_2O : K_2O : V_2O_5 = 1/2 : 1/2 : x$ ($x = 3$, 7 oder 10) die entwickelte Menge O_2 ungefähr in der Mitte zwischen den Mengen, die von dem reinen K- u. Na-Vanadat schmelzen u. mit dem gleichen Verhältnis $Na_2O : V_2O_5$ abgegeben werden. Zusatz von Phosphorsäure bewirkt O_2-Abgabe schon während des Erhitzens unter B. von Vanadylphosphat und glasiges Erstarren beim Abkühlen ohne O_2-Entw. Zusatz von B_2O_3 ist ohne Einfluß auf die O_2-Entw. Es erscheint unangebracht, Einzelheiten aus dem umfangreichen experimentellen Material hier anzuführen, es sei daher auf dieses u. Abbildungen zweier abgekühlter Schmelzen im Original verwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 173—208. 25/11. [13/9.] 1907. München. Lab. f. ang. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

Vladimir Skinder, *Chemisch-physikalische Untersuchungen alter Bronzen aus den Ausgrabungen von Lalajants im Sommer 1906 am SW.-Ufer des Gontschasees.* Nach einer ausführlichen Besprechung der Frage, weshalb das Kupfer zuerst den Stein abgelöst hat, sowie der Abhängigkeit der Eigenschaften der Bronzen von ihrer chemischen Zus., schildert Vf. die Veränderungen, welche Bronzegegenstände im W. und in der Erde erleiden. Unter W. bedecken sie sich mit einer Kupfersulfidschicht, welche durch die Einw. des freien H_2S erzeugt wird. Auch in der Erde wird zunächst das Cu angegriffen. Unter den untersuchten Bronzeobjekten befanden sich zwei Röhrchen, deren innere Oberfläche von einer dünnen Schicht des Minerals *Atakamit*, $3CuO \cdot CuCl_2 \cdot NH_3O$, bedeckt war. Die Analysen der übrigen Bronzegegenstände ergaben folgende Prozentverhältnisse:

Gegenstand:	D.	Cu	Sn	Fe	S	Sb
Bronzedolch . .	8,35	90,04	6,55	2,53	Spur	Spur
Bronzering . . .	8,44	98,62	—	0,68	0,70	—
Bronzeblech . .	8,16	87,82	10,10	1,94	0,14	—
Bronzedolch . .	8,43	87,43	8,39	4,07	0,11	—
Halbring	8,45	86,89	9,63	2,19	0,02	1,27
Bracelet	8,62	89,01	7,57	3,23	0,20	—

Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß der Urmensch bereits die wertvolle Eigenschaft des Härtens und Anlassens der Bronzen gekannt hat. So haben die untersuchten Dolchklingen unzweifelhaft eine Härtung erfahren, und am Bronzeblech ist der entgegengesetzte Prozeß ausgeübt worden. Andererseits geben die DD. der untersuchten Objekte darüber Aufschluß, ob sie gegossen oder geschmiedet waren. (Mitteil. d. Kaukasischen Museums 1907. **3**. 1—60. 26/11. 1907. Petersburg. Lab. d. Akad. d. Wiss. Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

E. Vigouroux, *Dritte und vierte Studie über die Nickel-Zinn-Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1057—60. 1060—62. 20/11. 1907. — C. **1907**. II. 580. 1057.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

H. v. Wartenberg, *Zur Berechnung von Kohlenwasserstoffgleichgewichten.* SAND hat (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 237; C. **1907**. II. 1595) einen sehr komplizierten Weg angegeben, auf welchem es möglich wäre, die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu berechnen. Es ist aber, entgegen der Ansicht SANDs, schon heute möglich, mit Hilfe des NERNSTschen Wärme-

theorems (cf. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1906**. 1; C. **1906**. II. 397) auf Grund der vorliegenden thermochemischen Daten den Verlauf der einfacheren Rkk. zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und KW-stoffen a priori zu berechnen.

1. **Aus Kohlenstoff und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur** (T 300°) und n. Druck muß sich nach den NERNSTschen Näherungsformeln derjenige Kohlenwasserstoff $C_x H_{2y}$ bilden, für den in der Gleichung:

$$\log \frac{(C_x H_{2y})}{(H_2)^y} = \frac{\pm q}{4{,}57\,T} - n \cdot 1{,}75 \log T - n \cdot 3$$

(worin $n = x + y - 1$) die rechte Seite am größten ist. Das ist, wie ein Vergleich der Werte für die Bildungswärme q zeigt, das *Methan*, das somit bei gewöhnlicher Temperatur der stabilste KW-stoff ist. — Schließt man Reaktionshemmungen aus, setzt man also in jedem Fall spezifische Katalysatoren voraus, so läßt sich der Verlauf folgender Rkk. in analoger Weise nach dem NERNSTschen Wärmetheorem voraussehen: 2. Das z. B. im Leuchtgas primär vorhandene *Äthylen* wird sich bei hoher Temperatur zum großen Teil in *Acetylen* zersetzen; bei 900° wird der Dissoziationsgrad etwa 0,5. — 3. *Methan* bildet gleichfalls bei Rotglut *Acetylen*, aber in geringerem Maße; denn für das Gleichgewicht:

$$2\,CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3\,H_2$$

berechnet sich die Gleichgewichtskonstante für 1000° (Rk. von links nach rechts gelesen) zu 6,4. — 4. *Äthylen* muß mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (und Ggw. von Katalysator!) praktisch vollständig in *Äthan* übergehen. — 5. Die Rk.: $C_2H_4 \rightleftharpoons CH_4 + C$ muß bei allen Temperaturen stets von links nach rechts verlaufen, d. h. es bildet sich stets *Methan* aus *Äthylen*, und nie umgekehrt. — 6. Die Dissoziation von *Methan* zu Wasserstoff: $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ erreicht bei 500° beträchtliche Beträge. Qualitativ stimmt die Berechnung dieses Gleichgewichtes aus dem NERNSTschen Wärmetheorem mit den experimentellen Resultaten MAYER und ALTMAYERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2134; C. **1907**. I. 853) überein; quantitativ verglichen aber, sind die berechneten Gleichgewichtskonstanten zu hoch gegenüber den experimentell bestimmten (vielleicht, weil der Wert für q nicht genau genug bekannt ist?).

Die „**chemischen Konstanten**" der KW-stoffe sind bei diesen Berechnungen für *Äthylen* 2,8, *Acetylen* 3,2, *Wasserstoff* 2,2, *Äthan* 2,6, *Methan* 2,8 angenommen. Für die Bildungswärme q sind die Mittelwerte aus den Zahlen THOMSENS und BERTHELOTS eingesetzt. Diese sind oft zweifelhaft, und für weitere, exaktere Berechnungen wäre eine genaue Neubestimmung der hier in Betracht kommenden Wärmetönungen erforderlich. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 366—72. 3/12. 1907. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.) BRILL.

J. J. Van Laar, *Über Mischungswärmen von Wasser und Äthylalkohol. Bemerkung aus Anlaß einer Äußerung von Prof. Bose.* Gegenüber einer Bemerkung BOSES (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 585; C. **1907**. I. 234), daß seine Messungen die Überlegungen VAN LAARS (Ztschr. f. physik. Ch. **31**. 1; C. **1900**. I. 243) bezüglich der Mischungswärmen von Alkohol-Wassergemischen widerlegen, stellt Vf. fest, daß er damals nicht den Verlauf der Kurve der Mischungswärmen, sondern den der Molekularvolumina von W. u. A. zu berechnen versucht hat. Vf. glaubt aber, daß seine Spekulationen für die Mischungswärmen ganz analoge Kurven ergeben werden, wie die von BOSE gemessenen, und stellt eine diesbezügliche Abhandlung in Aussicht. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 255—56. 26/11. [2/9.] 1907. Hilversum.) BRILL.

L. Gaillard, *Über die Viscosität von Äthylalkohol.* Es wird mit einem ein-

fachen Viscosimeter die innere Reibung von Äthylalkohol-Wassergemischen bei 15° gemessen. Die folgenden Zahlen geben die Viscositäten, bezogen auf eine gleiche Gewichtsmenge reinen W.: absol. A. 1,45; 71,88% ig. A. 2,53; 56,10% ig. A. 2,96; 46% ig. A. 3,10; 38,98% ig. A. 3,10; 33,82% ig. A. 2,95; 29,87% ig. A. 2,84; 26,74% ig. 2,67; 22,12% ig. A. 2,43; 20,35% ig. A. 2,23; 15% ig. 1,65; 10% ig. A. 1,35; 5% ig. A. 1,21. Die Kurve Viscosität—Wassergehalt hat ein Maximum für Alkohol-Wassergemische von 38—46% A.-Gehalt, die den Hydraten $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ und $C_2H_5OH \cdot 4H_2O$ entsprechen. Es ist daher anzunehmen, daß diese Alkoholhydrate in den wss. Lsgg. beständig sind u. eine wesentlich höhere Viscosität besitzen als A. oder W. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 481—87. 1/12. 1907. Val-de-Grâce.)
BRILL.

Louis Henry, *Beobachtungen bei Gelegenheit der Isomerisation des Isobutylalkohols durch salpetrige Säure. Isobutylamin*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, wird, wie Vf. in Gemeinschaft mit A. DE WAEL festgestellt hat, in schwach saurer Lsg. durch $NaNO_2$ in ein Gemisch von *Isobutylalkohol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$, und *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3C \cdot OH$, verwandelt, in dem letzteres mit etwa 75% das Hauptprod. bildet. Vergleicht man das Verhalten des Isobutylamins gegen $NaNO_2$ mit demjenigen des Äthyl-, Propyl- und Trimethyläthylamins, so beobachtet man, daß die Isomerisation um so bedeutender ist, je mehr Methylgruppen das den Komplex $-CH_2 \cdot NH_2$ v. System enthält, d. h. je H-ärmer dasselbe ist. Äthylamin liefert bekanntlich ausschließlich Äthylalkohol, Propylamin 58% Isopropylalkohol und 42% Propylalkohol, Trimethyläthylamin ausschließlich Dimethyläthylcarbinol. Diese Salpetrigsäureisomerisation gleicht in den meisten, wenn nicht allen Punkten der Isomerisierung der Haloidester durch die Hitze. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 899—902. [25/11*. 1907.].)
DÜSTERBEHN.

David Cowan Crichton, *Hydrate einiger quaternärer Basen* (vgl. WALKER, JOHNSTON Journ. Chem. Soc. London **87**. 955; C. **1905**. II. 669). Beim Zusammengeben äquivalenter Mengen Kaliumhydroxyd und Tetraäthylammoniumchlorid in methylalkoh. Lsgg. entsteht ein Nd. von Kaliumchlorid. Aus dem Filtrat krystallisiert nach Zusatz von W. und Eindampfen im Vakuum unterhalb 50° beim Stehen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid das Tetrahydrat des *Tetraäthylammoniumhydroxyds*, $(C_2H_5)_4NOH \cdot 4H_2O$, in feinen Nadeln, F. 49—50°, sll. in W. Unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ist das Hydrat relativ beständig; beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator tritt aber eine völlige Zers. in Äthylen und Triäthylamin ein, so daß die Darst. der wasserfreien Base nicht möglich ist. Die mit WALKERs Leitfähigkeitsmethode (Proc. Royal Soc. London **78**. [A.] 152; C. **1906**. II. 996) bestimmte Stärke der Base verhält sich zu der des NaOH wie 95 : 100. Aus dem Filtrat des Tetrahydrats scheidet sich nach längerem Stehen im Vakuum das Hexahydrat, $(C_2H_5)_4NOH \cdot 6H_2O$, F. 50°, ab; bei 55° tritt Zers. ein unter Abspaltung von Triäthylamin. Hält man die Schmelze einige Zeit bei 55° und läßt sie dann wieder abkühlen, dann hat die festgewordene M. die Zus. des Tetrahydrats. — Aus dem Tetrapropylammoniumchlorid läßt sich in gleicher Weise eine Lsg. des *Tetrapropylammoniumhydroxyds* gewinnen, aus welcher bei der Temperatur einer Kältemischung Krystalle erhalten werden, wenn die Lsg. so weit konz. ist, daß sie die Zus. des Heptahydrats besitzt, die annähernd auch den Krystallen zukommt; die Krystalle schm. bei Zimmertemperatur. — Das wenig beständige *Trimethylsulfoniumhydroxyd* konnte in keiner Weise in krystallinischer Form erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 236. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1793—97. November 1907. Dundee. Univ. College.)
FRANZ.

John B. Coppock, *Notiz über die Löslichkeit der Disulfitverbindungen der*

Aldehyde und Ketone. Bei niedrigen Aldehyden und Ketonen werden zuweilen die Disulfitverbb. nicht ausgeschieden, wenn die Lsg. des Natriumdisulfits, die dann tiefgelb, von kaliumchromatähnlicher Farbe erscheint, durch Sättigen von Na_2CO_3-Lsg. mit SO_2-Gas hergestellt war. Wird jedoch die gesättigte Lsg. des Natriumdisulfits hergestellt durch Auflösen des Salzes in W. und Kühlen, so werden beim Zufügen zu den betreffenden Verbb. die Ndd. erhalten. Daraus war zu schließen, daß die Disulfitverbb. in SO_2 l. wären. In der Tat löst sich ein Nd. der *Acetaldehyddisulfitverb.* u. der *Acetondisulfitverb.* in der Lauge beim Einleiten von SO_2-Gas oder bei Zufügung von goldgelber, aus Na_2CO_3 u. SO_2 hergestellter Lsg. auf. Bei der *Herst. einer gesättigten Lsg. des Natriumdisulfits* aus Na_2CO_3 u. SO_2 sollte daher SO_2 nicht so lange eingeleitet werden, bis die Fl. stark danach riecht; eine hellgrüne Farbe der Lsg. bezeichnet wohl den Punkt, wo die SO_2-Zufuhr abgestellt werden soll. (Chem. News **96**. 225. 8/11. 1907. Kendal. Chem. Lab.) BLOCH.

Henry Stanley Raper, *Die Kondensation des Acetaldehyds u. ihre Beziehung zur biochemischen Synthese der Fettsäuren.* Nimmt man an, daß die B. der Fettsäuren im tierischen Organismus, ausgehend von den Kohlehydraten, so verläuft, daß diese durch Zerfall unter anderen Prodd. Acetaldehyd liefern, dessen Kondensation zu den Fettsäuren führt, so muß bewiesen werden, daß bei dieser Kondensation Verbb. mit n. Kette erhalten werden können. Denn LIEBEN (Monatshefte f. Chemie **22**. 289; C. **1901**. I. 1266) hat gezeigt, daß bei der Kondensation von Aldehyden die Aldehydgruppe die Tendenz hat, in die α-Stellung der zweiten Molekel einzugreifen, was bei fortgesetzter Kondensation natürlich zu verzweigten Ketten führen muß. Eine Stütze der oben angeführten Hypothese kann nun darin gefunden werden, daß das *Acetaldol*, das erste Kondensationsprod. des Acetaldehyds, bei weiterer Kondensation einen Aldehyd mit 8 At. Kohlenstoff in unverzweigter Kette liefert. Die Konstitution des Aldehyds folgt aus der Überführung in die n. Octylsäure, an deren Stelle die α-Äthylhexylsäure hätte erhalten werden müssen, falls die Kondensation nach der LIEBENschen Regel erfolgt wäre.

Experimentelles. 100 g frisch bereitetes Aldol (Darst. nach ORNDORFF, NEWBURY, Monatshefte f. Chemie **13**. 516) werden mit 100 ccm W. vermischt; unter Eiskühlung trägt man 5 g festes Kaliumcarbonat in kleinen Portionen ein, wobei die Lsg. unter 10° gehalten wird; hat sich das Salz gel., so läßt man bei 13—14° stehen, bis sich ein gelbes Öl abgesetzt hat, was ca. 60 Stdn. dauert. Hierauf verd. man mit W. auf 800 ccm, macht mit HCl schwach sauer, filtriert, zieht das Filtrat mit 200 ccm Ä. aus, neutralisiert mit $BaCO_3$ und destilliert 3 Stdn. mit Wasserdampf; den Rückstand dampft man im Vakuum zum Sirup ein, zieht denselben mit Ä. aus, welcher nach dem Trocknen und Abdestillieren ein zähes Öl von der Zus. $C_8H_{14}O_2$ zurückläßt; dieses Öl zers. sich beim Dest. und gibt keine krystallisierten Derivate, zeigt aber die gewöhnlichen Aldehydrkk. Die Wasserabspaltung scheint zwischen 2 OH-Gruppen eingetreten zu sein, da sich die Verb. gegen Br in Eg. als gesättigt erweist. Beim Erwärmen für sich oder schneller mit wenig Chlorcalcium tritt eine Wasserabspaltung ein unter B. der *Verb.* $C_{16}H_{28}O_5$, welche dem Kondensationsprodukt immer beigemengt und leicht nachzuweisen ist, da sie in h. W. weniger l. ist als in k. — 10 g des Kondensationsprod., in 30 ccm W. gel., werden zu 40 g Silberoxyd, in 400 ccm W. suspendiert, gegeben und zu diesem Gemisch bei 10° 10 g Bariumhydroxyd in 200 ccm W. in Portionen von je 25 ccm alle 5 Min. unter Umrühren gesetzt, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur unter viertelstdg. Schütteln 2 Stdn. stehen läßt. Hierauf wird filtriert, mit CO_2 behandelt, filtriert, das Filtrat im Vakuum zum Sirup eingedampft, der Rückstand in A. gel. und die alkoh. Lsg. nach dem Filtrieren mit Ä. gefällt. Der durch Umfällen aus A. durch Ä. gereinigte Nd. ist gelblichweiß, amorph und sehr hygroskopisch;

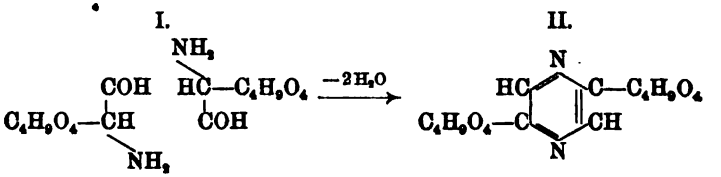
er ist das Ba-Salz der dem Aldehyd $C_8H_{14}O_3$ entsprechenden Säure u. hat die Zus. $Ba(C_8H_{13}O_4)_2$; die freie S. krystallisiert nicht, das Pb-, Ca- u. Cu-Salz sind amorph und sll. in W. und A., das Ag-Salz zers. sich beim Trocknen. — 10 g der freien S. werden 5 Stdn. mit 80 g Jodwasserstoff (Kp. 127°) u. 4 g rotem Phosphor unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen verd. man mit dem doppelten Volumen W. und extrahiert mehrfach mit Ä.; der Extrakt wird mit Quecksilber geschüttelt und eingedampft, das bleibende braune Öl mit verd. H_2SO_4 und kleinen Mengen Zinkstaub behandelt und nach 24 Stdn. mit Wasserdampf destilliert; das Destillat wird mit NaOH behandelt und eingedampft. 5,5 g des so erhaltenen Na-Salzes werden mit Schwefelsäure zers., die Fettsäuren ausgeäthert und destilliert; 0,85 g sd. bei 215—233°, und werden nach ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2348; C. **98**. II. 1014) in das Amid verwandelt, das die Eigenschaften des Octylsäureamids besitzt; das Ba-Salz der Säure bildet farblose Tafeln aus W. und hat die Zus. $Ba(C_8H_{15}O_2)_2$.

Zum Vergleich wurde die *α*-Äthylhexylsäure synthetisiert. 1,7 g Na wird in 20 ccm A. gel. und zur Lsg. Äthylmalonsäureester (14 g) u. n. Butyljodid (13,5 g) gegeben und das Gemisch 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird der A. abdestilliert, der Rückstand in W. gel., mit $CaCl_2$-Lsg. versetzt u. mit Ä. ausgezogen. Bei der Fraktionierung des Extraktes gehen 9 g Äthylbutylmalonsäureester bei 235—245° über, welche mit der erforderlichen Menge 30%ig. wss. KOH verseift werden. Die mit Schwefelsäure frei gemachte und mit Ä. ausgezogene *Äthylbutylmalonsäure*, $C_9H_{16}O_4$, bildet farblose Nadeln aus W., F. 116°; durch Erhitzen auf 165° wird sie in *α-Äthylhexylsäure*, Kp. 225°, übergeführt, deren *Amid*, $C_8H_{17}ON$, lange Nadeln aus W., F. 101—102°, bildet, u. deren Ba-Salz amorph ist. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 235. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1831 bis 1838. November 1907. London. The Lister Inst. of Preventive Medicine.)

FRANZ.

Louis Henry, *Über verschiedene Synthesen, die mit Hilfe von Verbindungen verwirklicht wurden, die das Chlorkohlenstoffsystem* $(CH_3)_4CCl\cdot C\lessgtr$ *einschließen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 414—37. Dez. 1907. — C. **1907**. II. 445.) LEIMBACH.

K. Stolte, *Über das Verhalten des Glucosamins und seines nächsten Umwandlungsprodukts im Tierkörper.* Vf. untersucht den Weg des Abbaus des Glucosamins und die Mengen, die im Tierkörper zerstört werden. Glucosamin zerfällt in Lsg. leicht und bildet dabei ein auch aus Lävulose erhältliches Umwandlungsprod., das aus einer mit NH_3 gesättigten methylalkoh. Lsg. von Lävulose auskrystallisiert, das *Lävulosazin*. Weiße Blättchen. F. 232,5°, ll. in h. W., swl. in k. W. u. A., unl. in Ä., Eg., $CHCl_3$, C_6H_6, Aceton, Essigäther und Petroläther. Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lsg. führt zu der von STÖHR (Journ. f. prakt. Ch. **47**. 487; C. **1907**. I. 381) beschriebenen *Pyrazin-2,5-dicarbonsäure*. Das Lävulosazin ist demnach als *2,5-Ditetraoxybutylpyrazin* (II.), das aus Glucosamin (I.) in folgender Weise entstanden sein kann, aufzufassen:



Bei den Fütterungsverss. mit Glucosamin u Lävulosazin, sowie mit Pyrazindicarbonsäure ließ sich der Nachweis, daß Glucosamin im tierischen Organismus über

Lävulosazin abgebaut wird, nicht einwandfrei erbringen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 19—34. Dez. 1907. Straßburg. Physiol. chem. Inst.) LÖB.

E. P. Kohler, *Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen.* XII. *Aldehyde und Ketone.* (Vergl. Amer. Chem. Journ. 37. 369; C. **1907**. I. 1538.) In früheren Abhandlungen hat Vf. gezeigt, daß $\alpha.\beta$-ungesättigte Ketone mit GRIGNARDschem Reagens entweder entsprechend der Gleichung I. (1,2-Addition) unter B. eines ungesättigten Alkohols oder entsprechend der Gleichung II. (1,4-Addition) unter B. eines gesättigten Ketons reagieren können:

$$\text{I. } C_6H_5CH:CHCOCH_3 + RMgX = C_6H_5CH:CHC(R)(CH_3)OMgX \longrightarrow C_6H_5CH:CHC(R)(CH_3)OH;$$

$$\text{II. } C_6H_5CH:CHCOC_6H_5 + RMgX = C_6H_5CH(R)CH:C(C_6H_5)OMgX \longrightarrow C_6H_5CH(R)CH_2COC_6H_5.$$

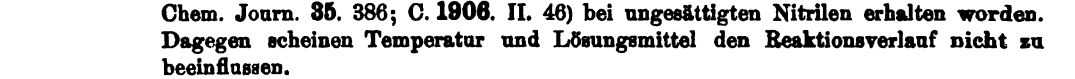
Der Reaktionsverlauf hängt ab von der Art der ungesättigten Verb., der Zahl und Anordnung der KW-stoffreste, dem Charakter des Mg-Derivats und möglicherweise von der Temperatur, der Konzentration u. dem Lösungsmittel. In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über Unterss. zur Ermittlung des Einflusses dieser Faktoren. Diese erstrecken sich auf eine größere Anzahl ungesättigter Ketone. Einige der vom Vf. u. anderen Autoren früher ausgeführten Verss. wurden wiederholt. Wenn beide Reaktionsprodd. — ungesättigter Alkohol u. gesättigtes Keton — gleichzeitig gebildet werden, kann deren Menge nicht direkt bestimmt werden. Der Alkohol spaltet bei der Dest. unter vermindertem Drucke fast immer W. ab unter B. eines KW-stoffes, der im allgemeinen nahezu bei derselben Temperatur siedet, wie das Keton. Verss., die Oxime der Ketone durch Dest. im Vakuum von den KW-stoffen zu trennen, verliefen gleichfalls negativ. Die ungesättigten Verbb. wurden deshalb durch Oxydation mit $KMnO_4$ (in Aceton) zers. und nur die gesättigten Ketone gewogen. Nach dieser Methode konnte die Menge der entstandenen Reaktionsprodd. mit einer für den Vergleich genügenden Genauigkeit bestimmt werden. In der folgenden Tabelle sind die quantitativen Resultate, die mit 2 Mg-Verbb. erhalten wurden, zusammengestellt. Die Zahlen geben die prozentuale Menge der ungesättigten Verb. an, die 1,4-Additionsprod. liefert. Die Tabelle beginnt mit Acrolein, der einfachsten, die Kette $C:C\cdot C:O$ enthaltenden Verb. und endet mit Tetraphenylpropenon, bei dem alle H-Atome des Acroleins durch Phenyl ersetzt sind.

	Mit C_2H_5MgBr	Mit C_6H_5MgBr		Mit C_2H_5MgBr	Mit C_6H_5MgBr
$CH_2:CHCHO$	0	0	$CH_3OC_6H_4CH:CHCOC_6H_5$	98	96
$CH_3CH:CHCOCH_3$ (1)	75	40	$C_6H_5CH:CHCOC_6H_4OCH_3$	100	99
$(CH_3)_2C:CHCOCH_3$ (2)	0	0	$C_6H_5CH:CHCOC_6H_2(CH_3)_3$	—	100
$C_6H_5CH:CHCOCH_3$	60	12	$C_6H_5CH:CBrCOC_6H_5$	100	100
$C_6H_5CH:CHCOCH_2CH_3$	71	40	$C_6H_5CH:C(CH_3)COC_6H_5$	100	100
$C_6H_5CH:CHCOCH(CH_3)_2$	100	88	$C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$	100	100
$C_6H_5CH:CHCOC(CH_3)_3$	100	100	$C_6H_5C(CH_3):CHCOC_6H_5$ (4)	44	41
$CH_3OC_6H_4CH:CHCOCH_3$	63	13	$(C_6H_5)_2C:CHCOC_6H_5$ (5)	18	0
$C_6H_5CH:CHCOCH:CHC_6H_5$	91	73	$(C_6H_5)_2C:CHCOC_6H_2(CH_3)_3$	?	0
$C_6H_5CH:CHCOCH_2CH\cdot(C_2H_5)C_2H_5$	100	93	$C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$	?	0
			$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)COC_6H_5$	0	0
$C_6H_5CH:CHCOCH_2CH(C_6H_5)_2$	100	99	$C_6H_5CH:C(C_6H_5)C:N$	100	58
$CCl_3CH:CHCOC_6H_5$	—	95	$C_6H_5C:CCOC_6H_5$	—	0
$C_6H_5CH:CHCOC_6H_5$ (3)	99	94			

Zum Vergleich sind 2 Substanzen mit dreifacher Bindung hinzugefügt (s. die vorstehende Tabelle).

Die Tabelle zeigt, daß im Gegensatz zu Aldehyden, die nur ungesättigte Alkohole geben, die meisten Ketone mit GRIGNARDs Reagens sowohl ungesättigte Alkohole, als auch gesättigte Ketone geben. Nach Ansicht des Vfs. sind diese Prodd. das Ergebnis zweier voneinander unabhängiger Rkk., die bei verschiedenen Ketonen mit wesentlich verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, da sie nicht durch dieselben Faktoren beeinflußt werden. Das Endresultat ist nur zum Teil von der Aktivität der Carbonylgruppe abhängig und wird eben so sehr von der Geschwindigkeit beeinflußt, mit der 1,4-Addition eintritt. Substanzen, bei denen die Aktivität der Carbonylgruppe die gleiche ist [vgl. in der Tabelle die mit (1) bis (5) bezeichneten Verbindungen], reagieren mit derselben Mg-Verbindung in durchaus verschiedener Weise. Beim Phenylbenzalacetophenon (5) ist die Aktivität der CO-Gruppe sicher nicht größer, wahrscheinlich aber geringer, als beim Benzalacetophenon (3), der auffallende Unterschied in der Wirkungsweise der Mg-Verbindungen kann deshalb nur dadurch veranlaßt sein, daß durch die zweite in β-Stellung befindliche Phenylgruppe die 1,4-Addition verlangsamt wird. Der Einfluß der beiden Phenylgruppen in β-Stellung ist so groß, daß C_6H_5MgBr überhaupt mehr einwirkt, wenn auch die CO-Gruppe durch einen in α-Stellung befindlichen KW-stoffrest inaktiv wird (Tetraphenylpropenon). Auch Diphenylpropionylmesitylen, bei dem die CO-Gruppe durch Diorthosubstitution inaktiv geworden ist, ist gegen C_6H_5MgBr inaktiv. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird das relative Verhältnis zwischen 1,2- und 1,4-Addition durch den Charakter des Mg-Derivats wesentlich beeinflußt. Ähnliche Resultate sind früher (Amer. Chem. Journ. **35**. 386; C. **1906**. II. 46) bei ungesättigten Nitrilen erhalten worden. Dagegen scheinen Temperatur und Lösungsmittel den Reaktionsverlauf nicht zu beeinflussen.

Die Tatsache, daß Verbb., die das System C:C·C:O enthalten, zwei voneinander unabhängige Additionsrkk. geben, steht mit der THIELEschen Theorie der konjugierten Doppelbindungen nicht im Einklang. Sie läßt sich nur durch die Annahme befriedigend erklären, daß solche Verbb. in zwei Modifikationen reagieren können, die den Formeln:



entsprechen. Diese Formeln gehören zu denen, die KNOEVENAGEL (LIEBIGs Ann. **311**. 215; C. **1900**. II. 236) zur Erklärung der 1,4-Addition auf stereochemischer Basis aufgestellt hat. Daß bei Verbb. mit dem konjugierten System C:C·C:O das Auftreten zweier voneinander unabhängiger Additionsrkk. früher nur vereinzelt beobachtet worden ist (zur Zeit der Aufstellung der THIELEschen Theorie war die Rk. zwischen Zimtaldehyd und Disulfiten der einzige bekannte Fall), ist darauf zurückzuführen, daß nahezu alle Rkk., die auf 1,2-Addition an das Carbonyl beruhen, umkehrbar sind, und daß alle durch 1,4-Addition gebildeten Prodd., mit Ausnahme der mit GRIGNARDs Reagens erhaltenen, sofort in gesättigte Verbb. umgelagert werden, bei denen wieder 1,2-Addition an die CO-Gruppe stattfinden kann. Dagegen ist die Rk. zwischen ungesättigten Verbb. und organ. Mg-Verbb. nicht umkehrbar, und beide Additionsprodd. sind beständig.

Experimentelles. (Die Reihenfolge entspricht der im theoretischen Teil enthaltenen Tabelle.) Acrolein. Bei Einw. von C_6H_5MgBr entsteht *Äthylvinylcarbinol* (Kp. 114—122°), bei der Einw. von C_6H_5MgBr als einziges Prod. *Phenylallylalkohol*, Kp_{20}. 124—125°, Kp_{760}. 215—216° (vgl. KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2552; C. **1906**. II. 873).

Äthylidenaceton. Reaktion mit CH_3MgBr: 25% des Reaktionsprod. bestehen aus durch 1,2-Addition gebildetem *Dimethylisoallylcarbinol*, 75% aus dem durch 1,4-Addition entstandenen *Methylisobutylketon*. — Reaktion mit C_2H_5MgBr: *ε-Keto-γ-methylhexanon*, $C_7H_{14}O$ = $C_2H_5CH(CH_3)CH_2COCH_3$, leicht bewegliche Fl., Kp. 146—147°. Vereinigt sich leicht mit Natriumdisulfit unter B. eines bei gewöhnlicher Temperatur fl., im Kältegemisch erstarrenden Prod. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *β-Phenylpropylmethylketon*, $C_{11}H_{14}O$ = $CH_2CH(C_6H_5)CH_2COCH_3$, Kp_{22}. 132°. Gibt mit Natriumdisulfit ein krystallinisches, sehr unbeständiges Additionsprod. *Oxim*, $C_{11}H_{15}ON$, viscöse Fl., Kp_{20}. 160°.

Mesityloxyd. Im Reaktionsprod. mit GRIGNARDs Reagens konnte nur tertiärer Alkohol (vgl. v. FELLENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3578; C. **1904**. II. 1376), aber kein Keton nachgewiesen werden. 1,4-Addition findet demnach nicht statt.

Benzalaceton. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *Phenylhexanon*, Kp_{18}. 130°. $C_{12}H_{16}O$ = $C_2H_5CH(C_6H_5)CH_2COCH_3$, Kp_{18}. 130°. *Oxim*, $C_{12}H_{17}ON$, farblose, in der Hitze bewegliche, bei gewöhnlicher Temperatur sehr viscöse Fl., Kp_{20}. 170°. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *β,β-Diphenyläthylmethylketon*, $C_{16}H_{16}O$ = $(C_6H_5)_2CHCH_2COCH_3$, Kp_{20}. 194°. Das *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$, wurde in zwei stereoisomeren Modifikationen erhalten. 1. Modifikation: Platten (aus Lg. + etwas Ä.), F. 91°; 2. Modifikation: glänzende Nadeln (aus Ä.), F. 128°, ll. in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer niedrig sd. Lg.

Benzaläthylmethylketon. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *β-Phenylheptanon*, $C_{13}H_{18}O$ = $C_2H_5CH(C_6H_5)CH_2COC_2H_5$, leicht bewegliche Fl., Kp. 255°, Kp_{17}. 142°. *Oxim*, $C_{13}H_{19}ON$. — Reaktion mit Isobutylmagnesiumbromid: *Methylphenyloctanon*, $C_{15}H_{22}O$ = $C_2H_5CH(CH_3)CH(C_6H_5)CH_2COC_2H_5$, Kp_{17}. 152°. *Oxim*, $C_{15}H_{23}ON$, viscöse Fl., Kp. 185°. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Diphenylpentanon*, $C_{17}H_{18}O$ = $(C_6H_5)_2CHCH_2CHC_2H_5$, farblose Fl., Kp. 334—335° ohne Zers. Gibt zwei stereoisomere *Oxime*, $C_{17}H_{19}ON$. 1. Modifikation: Nadeln (aus verd. A., wl.), F. 146°; 2. Modifikation: große Platten (aus verd. A., ll.), F. 117°.

Benzalmethylisopropylketon. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *Phenylmethylheptanon*, $C_{14}H_{20}O$ = $C_2H_5CH(C_6H_5)CH_2COCH(CH_3)_2$, leicht bewegliche Fl., Kp_{15}. 138°. *Oxim*, $C_{14}H_{21}ON$, sehr gummöse Fl., Kp_{18}. 175°. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Diphenylmethylpentanon*, $C_{18}H_{20}O$ = $(C_6H_5)_2CHCH_2COCH(CH_3)_2$, große, farblose Prismen (aus Ä. oder Lg.), F. 66°, ll. in organischen Lösungsmitteln. Gibt zwei stereoisomere *Oxime*, $C_{18}H_{21}ON$. 1. Modifikation: Nadeln (aus verd. A.), F. 151°; 2. Modifikation: große Platten (aus verd. A.), F. 99°. Brom wirkt langsam auf eine sd. Lsg. von Diphenylmethylpentanon in Chlf. ein unter B. von *α-Brom-β,β-diphenylmethylpentanon*, $C_{18}H_{19}OBr$ = $(C_6H_5)_2CHCHBrCOCH(CH_3)_2$. In guter Ausbeute entsteht diese Verb., wenn Brom auf das Mg-Derivat einwirkt. Nadeln (aus absol. A.), F. 108°, ll. in Chlf., l. in Ä., absol. A., wl. in k. A., Lg. Wie bei anderen α-Bromketonen, wird durch KOH leicht HBr abgespalten und *Diphenylmethylpentenon*, $C_{18}H_{18}O$ = $(C_6H_5)_2C:CHCOCH(CH_3)_2$, gebildet. Gelbliches, viscöses Öl, das auch bei —20° nicht fest wird. Kp_{15}. 210—211°. Entfärbt Brom in Chlf. nicht und reduziert Permanganat nicht schneller als Aceton.

Benzalpinakolin. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *Phenyldimethylheptanon*, $C_{15}H_{22}O$ = $C_2H_5CH(C_6H_5)CH_2COC(CH_3)_3$. Nadeln (aus mit Kältemischung gekühltem Lg.), F. 34°, Kp_{15}. 145°. Gibt ein Gemisch stereoisomerer *Oxime*, $C_{15}H_{23}ON$, die nur schwierig (durch Krystallisation aus Lg.) getrennt werden können. 1. Modifikation: Nadeln, F. 83°; 2. Modifikation: Prismen, F. 36°. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Diphenyldimethylpentanon*, $C_{19}H_{22}O$ = $(C_6H_5)_2CHCH_2COC(CH_3)_3$, Aggregate feiner Nadeln (aus verd. A.), F. 85°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. Wirkt Acetylchlorid auf das Mg-Derivat ein, so entsteht *Diphenyldimethylpentenolacetat*, $C_{21}H_{24}O_2$ = $(C_6H_5)_2CHCH:C[C(CH_3)_3]OCOCH_3$. Glänzende Platten (aus Chlf. + A.), F. 165°,

ll. in Chlf., l. in Aceton, wl. in A., Ä. Wird durch alkoh. KOH leicht unter B. von Kaliumacetat und Diphenyldimethylpentanon verseift. Beim Kochen des Mg-Derivates aus Benzalpinakolin und C_6H_5MgBr mit Alkylhalogeniden zeigt die Verb. ein Verhalten, wie es schon früher bei Phenylketonen beobachtet worden ist. Sie reagiert mit einfachen Alkylhalogeniden nicht, dagegen glatt mit Diphenylbrommethan unter B. des *Diphenylmethyläthers des Diphenyldimethylpentenols*, $C_{32}H_{32}O = (C_6H_5)_2CHCH:C[C(CH_3)_2]OCH(C_6H_5)_2$. Platten (aus Chlf.), F. 224°, l. in Bzl., Chlf., wl. in anderen Lösungsmitteln. Bei Einw. von Brom auf Diphenyldimethylpentanon oder auf das Mg-Derivat entsteht *Bromdiphenyldimethylpentanon*, $C_{19}H_{21}OBr = (C_6H_5)_2CHCHBrCOC(CH_3)_3$. Platten (aus Chlf. durch A. gefällt), F. 145°, ll. in Essigester, Chlf., l. in Aceton, Ä., sd. absol. A. Wird durch KOH in *Diphenyldimethylpentenon*, $C_{19}H_{20}O = (C_6H_5)_2C:CHCOC(CH_3)_3$, übergeführt. Große, blaßgelbe Platten (aus Lg.), F. 66°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer Lg. Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom auf und wird durch Permanganat in Aceton sehr langsam oxydiert.

Methoxybenzalaceton. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *p-Methoxyphenylhexanon*, $C_{13}H_{18}O_2 = C_2H_5CH(C_6H_4OCH_3)CH_2COCH_3$, leicht bewegliches Öl, Kp_{18}. 170°. *Oxim*, $C_{13}H_{19}O_2N$, viscöses Öl, Kp_{18}. 195°.

Dibenzalaceton. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *Benzalphenylhexanon*, $C_{19}H_{20}O = C_6H_5CH:CHCOCH_2CH(C_6H_5)C_2H_5$, farblose Nadeln (aus Lg.), F. 87°. Nimmt leicht Brom auf und wird durch Permanganat in Aceton zu Benzoe- u. β-Phenylvaleriansäure oxydiert. *Oxim*, $C_{19}H_{21}ON$, Nadeln (aus verd. A.), F. 117°. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Benzaldiphenylbutanon*, $C_{32}H_{26}O = C_6H_5CH:CHCOCH_2CH(C_6H_5)_2$, blaßgelbe Nadeln (aus absol. A.), F. 136°, ll. in Chlf., Aceton, l. in sd. absol. A., Ä., wl. in k. A., Lg. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe u. wird durch W. wieder unverändert gefällt. *Oxim*, $C_{32}H_{27}ON$, Nadeln (aus A.), F. 144°. Bei Einw. von Brom auf eine Lsg. von Benzaldiphenylbutanon in Chlf. entsteht *Dibromtriphenylpentanon*, $C_{32}H_{26}OBr_2 = C_6H_5CHBrCHBrCOCH_2CH(C_6H_5)_2$, farblose Nadeln (aus Chlf. + A.) F. 166°, ll. in Chlf., wl. in Aceton, A., Ä.

Benzalphenylhexanon. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *Diphenylnonanon*, $C_{21}H_{26}O = C_2H_5CH(C_6H_5)CH_2COCH_2CH(C_6H_5)C_2H_5$, Nadeln (aus Lg. + Ä.), F. 56°, ll. in organ. Lösungsmitteln. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Triphenylheptanon*, $C_{25}H_{26}O = (C_6H_5)_2CHCH_2COCH_2CH(C_6H_5)C_2H_5$, Nadeln (aus absol. A.), F. 72°, ll. in organ. Lösungsmitteln. Bei Einw. von Brom auf das Mg-Derivat entsteht *Bromtriphenylheptanon*, $C_{25}H_{25}OBr = (C_6H_5)_2CHCHBrCOCH_2CH(C_6H_5)C_2H_5$, Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 153°, ll. in Chlf., Ä., l. in sd. absol. A. Durch alkoh. KOH wird Brom abgespalten, doch konnte kein bestimmtes Reaktionsprod. gefaßt werden.

Benzaldiphenylbutanon. Bei der Reaktion mit C_2H_5MgBr entsteht ausschließlich *Triphenylheptanon*, bei der Reaktion mit C_6H_5MgBr ausschließlich *Tetraphenylpentanon* (F. 128°). Bei Einw. von Brom auf Tetraphenylpentanon in Chlf. oder besser auf das Mg-Derivat entsteht *Bromtetraphenylpentanon*, $C_{29}H_{25}OBr = (C_6H_5)_2CHCHBrCOCH_2CH(C_6H_5)_2$, Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 160°, ll. in Chlf., l. in Essigester, Aceton, wl. in A., Ä. Bei Einw. von alkoh. KOH wird Brom abgespalten, aber kein ungesättigtes Keton gebildet.

Chloralacetophenon. Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Phenyltrichlorbutyrophenon*, $C_{16}H_{13}OCl_3 = CCl_3CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$, F. 137°.

Benzalacetophenon. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *β-Phenylvalerophenon*, $C_{17}H_{18}O = C_2H_5CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$, dünne Nadeln (aus absol. A.), F. 63°, ll. in organ. Lösungsmitteln. *Oxim*, $C_{17}H_{19}ON$, Nadeln (aus Lg.), F. 87°. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: (vgl. Amer. Chem. Journ. **32**. 642; C. **1904**. II. 444).

Anisalacetophenon. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *p-Methoxyphenylvalerophenon*, $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_5CH(C_6H_4OCH_3)CH_2COC_6H_5$, dicke Nadeln (aus Methyl-

alkohol), F. 58°. *Oxim*, $C_{15}H_{21}O_2N$, Prismen (aus Lg.), F. 92°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Anisylphenylpropiophenon*, $C_{22}H_{20}O_2$ = $CH_3OC_6H_4CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$, gedrungene Nadeln (aus A.), F. 93°, ll. in Ä., Aceton, l. in A., wl. in Lg.

Benzalmethylanisylketon. Reaktion mit C_6H_5MgBr: *β-Phenylbutylanisylketon*, $C_{18}H_{20}O_2$ = $C_6H_5CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_4OCH_3$, lange, dünne Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 85°, ll. in allen organ. Lösungsmitteln außer Lg. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Diphenyläthylanisylketon*, $C_{22}H_{20}O_2$ = $(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_4OCH_3$, F. 118° (aus absol. A.). Reagiert in Chlf.-Lsg. leicht mit Brom unter B. von *Bromdiphenyläthylanisylketon*, $C_{22}H_{19}O_2Br$, F. 144° (aus Chlf. durch absol. A. gefällt), ll. in Chlf., wl. in Aceton, A. Beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht *β-Phenylbenzalmethylanisylketon*, $C_{22}H_{18}O_2$ = $(C_6H_5)_2C:CHCOC_6H_4OCH_3$, blaßgelbe Prismen (aus A.), dunkelgelbe Tafeln (aus Lg.), F. 103°, ll. in A., l. in Ä., wl. in Lg. Bei Zusatz von Brom zu einer h. Chlf.-Lsg. des ungesättigten Ketons entsteht *α-Brom-β-phenylbenzalmethylanisylketon*, $C_{22}H_{17}O_2Br$ = $(C_6H_5)_2C:CBrCOC_6H_4OCH_3$, kleine Nadeln (aus Chlf.), F. 157°, ll. in Chlf., wl. in A., Ä. Wird durch Permanganat in Aceton langsam zu Benzophenon und Anissäure oxydiert.

Benzalacetomesitylen. *Benzalacetomesitylen*, $C_{19}H_{18}O$ = $C_6H_5CH:CHCOC_6H_2(CH_3)_2$, wurde aus Mesitylen u. Cinnamylchlorid nach der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. dargestellt. Große, gelbe Platten (aus Lg.), F. 63°, Kp_{15}. 230—235°, ll. in organ. Lösungsmitteln und in kons. H_2SO_4. Die CO-Gruppe ist verhältnismäßig inaktiv, da bei den üblichen Versuchsbedingungen weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon entsteht. Dagegen wird die doppelte Bindung durch die Methylgruppen in Diorthostellung nicht beeinflußt, denn die Verb. wird leicht zu Benzoesäure und Mesitylencarbonsäure oxydiert und nimmt leicht Brom auf unter B. von *Dibromphenylpropionylmesitylen*, $C_{19}H_{18}OBr_2$ = $C_6H_5CHBrCHBrCOC_6H_2(CH_3)_2$, farblose Nadeln (aus Chlf.), F. 122° unter Zers. — Reaktion mit C_6H_5MgBr: *Diphenylpropionylmesitylen*, $C_{24}H_{24}O$ = $(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_2(CH_3)_2$, ll. in Aceton, sd. A., wl. in Lg. Gibt kein Oxim. Bei Einw. der berechneten Menge Brom auf eine Chlf.-Lsg. des Ketons entsteht *Bromdiphenylpropionylmesitylen*, $C_{24}H_{23}OBr$ = $(C_6H_5)_2CHCHBrCOC_6H_2(CH_3)_2$, Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 172°, ll. in Chlf., l. in Ä., wl. in absol. A. Bei der Einw. von alkoh. KOH geht es in *Phenylbenzalacetomesitylen*, $C_{24}H_{22}O$ = $(C_6H_5)_2C:CHCOC_6H_2(CH_3)_2$, über. Dunkelgelbe Platten (aus Lg.), F. 104°, ll. in organ. Lösungsmitteln außer Lg. Aus der blutroten Lsg. in kons. H_2SO_4 wird es durch W. unverändert gefällt. Gibt kein Oxim.

Dypnon. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *Methylphenylvalerophenon*, $C_{18}H_{20}O$ = $C_2H_5C(CH_3)(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$, Öl, Kp_{18}. 202°. *Oxim*, $C_{18}H_{21}ON$, bei gewöhnlicher Temperatur hornartige, nicht krystallisierende M., Kp_{15}. 222°.

Phenylbenzalacetophenon. Reaktion mit C_2H_5MgBr: *Diphenylvalerophenon*, $C_{23}H_{22}O$ = $C_2H_5C(C_6H_5)_2CH_2COC_6H_5$, farbloses Öl, Kp_{15}. 252°. *Oxim*, $C_{23}H_{23}ON$.

Diphenylbenzalacetophenon, $C_{27}H_{20}O$ = $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)COC_6H_5$, wurde dargestellt aus in absol. A. suspendiertem Bromtriphenylpropiophenon durch Kochen mit alkoh. KOH. Aggregate kleiner, gelber Nadeln (aus Essigester), F. 153°, etwas l. in Chlf., Essigester, wl. in Ä., Aceton, swl. in A., l. in kons. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. Ist äußerst inaktiv u. gibt fast keine der typischen Rkk. der Ketone und ungesättigten Verbb. Bei der Einw. von C_2H_5MgBr gehen mindestens 30% des Prod. in tertiären A., bezw. ungesättigten KW-stoff über, gesättigtes Keton scheint auch durch 1,4-Addition zu entstehen, doch konnte dieses nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Phenylbenzalmesitylen verhält sich analog wie Diphenylbenzalacetophenon. Bei der Einw. von C_6H_5MgBr auf Benzoylphenylacetylen wurde in

guter Ausbeute *Oxytriphenylpropin* erhalten, aber kein Keton. 1,4-Addition findet demnach nicht statt. (Amer. Chem. Journ. **38**. 511—61. Nov. [Mai] 1907. BRYN MAGR Coll.) ALEXANDER.

Arthur Michael u. Harold Hibbert, *Die Ammoniakreaktion zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten.* (Vgl. auch den experimentellen Teil.) In vorliegender, schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2097; C. **1905**. II. 395) begonnenen u. wegen der Äußerungen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2098. 2703; C. **1906**. II. 324 u. 1313) weiter ausgedehnten Arbeit kommen Vff. zu folgenden Schlüssen: Im Gegensatz zu der Ansicht von HANTZSCH u. DOLLFUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 233; C. **1902**. I. 522), nach der echte Carboxylverbb. im Gegensatz zu Enolen mit der molekularen Menge Ammoniak in indifferenter Lsg. überhaupt nicht reagieren, obgleich sie mit überschüssigem, wss. Ammoniak Additions- oder Kondensationsprodd. liefern, lassen sich eine Anzahl stabiler nnd unzweifelhafter Ketone mittels der Ammoniakrk. nicht als solche erkennen, da die Schnelligkeit des Vorganges der Addition nicht allein von der Struktur, sondern auch von dem chemischen Potential zwischen der Carboxylgruppe und dem Ammoniak abhängt. Das *chemische Potential* besteht aus zwei Faktoren, chemisch freier Energie und der Affinität zwischen den Atomen, welche die Rk. veranlassen. — Die Umwandlung der Keto- in die Enolform vollzieht sich praktisch momentan. — Der Unterschied im Verhalten von verschiedenen Lösungsmitteln, einerseits Ä., andererseits Chlf., Toluol und Bzl. bei der Anwendung der Ammoniakrk. auf Ketone und Enole bestätigt sich nicht. Nach Verss. der Vff., für die im einzelnen auf das Original verwiesen sei, findet sogar die Ausfällung des Ammoniakderivates manchmal aus Toluol, resp. aus Kohlenstofftetrachlorid rascher als aus Ä. statt, z. B. beim *Diacetylmethan*, *Diacetessigester* u. *Benzoylacetylmethan*, unabhängig von den Löslichkeitsverhältnissen. Die Leichtigkeit des Auftretens eines Nd. hängt außer von der Löslichkeit und Beständigkeit des Additionsprod. auch von dem Phänomen der Übersättigung ab. Von großem Einfluß auf die Beständigkeit dieser Verbb. ist die Temperatur. — In einer Anm. weisen Vff. darauf hin, daß in einer während des Druckes vorliegender Arbeit erschienenen Abhandlung HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3804; C. **1907**. II. 1783) auch zu der Ansicht kommt, daß die Ammoniakreaktion zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketoderivaten bedeutungslos ist, allerdings nur unter Berücksichtigung der Übersättigungserscheinungen.

Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). *Diacetylmethan, Additionsprodukt mit Ammoniak*, $(CH_3 \cdot CO)_2CH_2 \cdot NH_2$, fällt momentan aus, bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig, beständig bei —5°, weiß, krystallin., F. 65—67°. Bei 0° l. in Toluol 1 : 460, in Ä. 1 : 540. Durch Verdünnung der entsprechenden ammoniakalischen Lsgg. wurde eine Verzögerung beim Ausfällen bedingt, die von Übersättigung abhängt; ein lokaler Ammoniaküberschuß dagegen bewirkte eine Beschleunigung. — *Diacetessigsäureäthylester*, Kp_{20}. 124°, *Additionsprodukt mit Ammoniak*, $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot COOC_2H_5 \cdot NH_2$, nur bei ca. —5° relativ beständig; bei 0° l. in Toluol oder Ä. ca. 1 : 380. — *Benzoylacetessigsäureäthylester*, Kp_{11}. 169°; aus Acetessigester (1 Mol.) und Natriumäthylat (1 Mol.) in äther. Lsg. und Benzoylchlorid (I Mol.); Ausbeute: aus 20 g Acetessigester 12 g; das Verf. ist einfacher als die CLAISENsche Methode (LIEBIGs Ann. **291**. 68); das *Ammoniumsalz* ist sehr unbeständig und zerfließlich; in sehr verdünnter Lösung findet eine Verzögerung beim Ausfällen statt. — *Dibenzoylacetylmethan* erleidet beim Lösen in den meisten organ. Solvenzien Enolisierung, resp. Ketisierung, doch ist seine Ketoform in Acetonitril- u. Äthylbromidlsg. längere Zeit ohne Enolisierung beständig. Setzt man einer solchen Lsg. des *Enol-*, resp. *Ketodibenzoylacetyl-*

methan bei —10° eine verd. Lsg. von Triäthylamin zu, so färbt sich in beiden Fällen die Lsg. sofort gelb unter Entstehung des (bei 0° beständigen) Enolsalzes, die Farbintensität ist in beiden Lsgg. die gleiche. Die Umwandlung der Keto- in die Enolform vollzieht sich also praktisch momentan. — *Enoldibenzoylacetylmethan. Ammoniumsalz*, schwach gelb, bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig, relativ beständig bei 0°, entsteht auch bei Fällung des Ketoderivates mit Ammoniak. — *Phenylessigsäure, Ammoniumsalz*, bei 15° l. in Bzl., 1 : 15000. Die Verss. zeigten hier besonders deutlich, daß das Zustandekommen eines Nd. zeitlich von physikalischen Faktoren, z. B. Übersättigung etc. beeinflußt werden kann, denn trotz der minimalen Löslichkeit fällt es unter verschiedenen Bedingungen nur relativ langsam aus. — *Essigsäure*, bei Überschuß an S. entsteht durch Einleiten von Ammoniak keine Fällung, wohl infolge B. des l. sauren Salzes, bei starkem Überschuß von Ammoniak tritt in Bzl.-Lsg. momentane Fällung ein. — Ferner wurde eine Anzahl anderer Enol- und Ketoderivate auf ihr Verh. gegen Ammoniak untersucht, indem durch ein U-Rohr, in welchem sich die Lsg. (0,05 g in je 16 Tropfen Lösungsmittel) bei 0° Ammoniakgas geleitet wurde. *Phloroglucin* (Enol) reagiert in äther. Lsg. sofort, weißer, krystall. Nd., $C_6H_6O_3 \cdot NH_3$, F. 88—91°, bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig. — *Dimethyldihydroresorcin* und *Methyldihydroresorcincarbonsäureester* reagieren im Toluol sofort unter B. ziemlich beständiger Verbb., F. 130°, resp. 137—140°. — *Succinylbernsteinsäureester* (*Keto*), *Dibensalaceton* (*Keto*) und *Ketomesityloxydoxalsäuremethylester* reagieren überhaupt nicht mit Ammoniak. — *Diacetylbenzoylmethan* (*Enol*), das Salz scheidet sich aus allen Lösungsmitteln sofort aus. — *Acetylmethylhexylaceton* (*Keto*). Additionsprod. scheidet sich langsam aus Ä., etwas rascher aus Bzl. u. CCl_4 aus. — *Oxalyldiacetophenon* und *Acetondioxalsäurediäthylester*, beides stabile Ketoderivate. Ersteres wird aus Bzl., letzteres, gelblich, F. 106°, aus Ä. sofort ausgefällt. — *Enolmesityloxydoxalsäuremethylester*, aus Ä. und CCl_4 sofort Fällung. — *Methylacetylaceton* (*Keto*) reagiert sehr langsam in Ä.- und Bzl.-Lsg. — *Acetondicarbonsäurediäthylester* (*Keto*) reagiert gleich langsam in Ä. und Toluol. — *Enoltribenzoylmethan* reagiert nur sehr langsam in Bzl.-Lsg., die Lsg. wurde tiefgrün, ein grünlicher Nd. erfolgt erst nach einiger Zeit. — Die Ausfällung aus Toluol, Bzl. u. CCl_4 vollzog sich bei diesen Verss. teils schneller, teils langsamer als aus Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4380—88. 9/11. [26/7.] 1907. Mass., U.S.A. Tufts College.) BUSCH.

Louis Henry, *Beobachtungen über gewisse Essigsäureester.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 438—62. Dez. 1907. — C. **1907**. II. 584.) LEIMBACH.

Theodor Posner, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. V. Über die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Säuren.* Vf. hat früher gezeigt, daß in ungesättigten Ketonen, gleichgültig, ob ihre Ketogruppe sich mit Mercaptanen kondensiert oder nicht, stets die Doppelbindungen mit großer Leichtigkeit 1 Mol. Mercaptan anlagern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 502; C. **1904**. I. 882). Da sich hierbei ein gesetzmäßiger Einfluß benachbarter Doppelbindungen auf die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe gezeigt hatte, prüfte Vf., ob auch umgekehrt die Additionsfähigkeit der Doppelbindung für Mercaptan von der Nachbarschaft der Ketogruppe abhängt. Obwohl dies nicht der Fall ist, da auch ungesättigte KW-stoffe Mercaptan anlagern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 646; C. **1905**. I. 738), zeigte sich doch, daß die Additionsfähigkeit der Doppelbindung durch gewisse Umstände beeinflußt und aufgehoben werden kann, und Vf. versucht nun zu entscheiden, ob auch hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten über die Einw. benachbarter Gruppen auf die Doppelbindung existieren. Er untersucht zunächst eine Reihe von ungesättigten SS. um festzustellen, ob die Carboxylgruppe und neben ihr vorhandene andere

Gruppen die Additionsfähigkeit beeinflussen. Dies ist zweifellos der Fall, und es zeigt sich weiter, daß daß, was sich für die Mercaptanaddition ergibt, nicht in gleicher Weise für die Anlagerung von Hydroxylamin gilt, so daß sehr wahrscheinlich ein bestimmter Zusammenhang zwischen den anzulagernden und den schon im ungesättigten Molekül vorhandenen Gruppen existiert. Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz die folgenden: Die einfachste ungesättigte Säure, die *Akrylsäure*, $CH_2:CH\cdot COOH$, addiert Mercaptan, und diese Fähigkeit wird nicht vermindert, sondern eher verstärkt durch den Eintritt eines Phenylrestes in β-Stellung; die *Zimtsäure*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH$, lagert mit größter Leichtigkeit Mercaptane an. Dagegen gelang es nicht, *Furfurakrylsäure* in Rk. mit Mercaptan zu bringen. Trotz der sonst so großen Ähnlichkeit zwischen diesen beiden SS. hat also der Ersatz der Phenylgruppe durch den heterocyclischen Rest die Additionsfähigkeit beeinflußt. Dagegen zeigte der Eintritt von Substituenten in den Benzolkern in keiner Stellung eine Einw. auf die Additionsfähigkeit. Anders verhält es sich mit Substituenten in der Seitenkette. *α-Methyl-* und *α-Äthylzimtsäure*, $C_6H_5\cdot CH:C(Alk)\cdot COOH$, addieren kein Mercaptan, *α-Phenylzimtsäure*, $C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot COOH$, lagerte dagegen Mercaptan an. Ob hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten vorliegen, soll noch untersucht werden. Da *α-Phenylzimtsäure* Mercaptan addiert, *Stilben*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, aber nicht, scheint die Carboxylgruppe die Additionsfähigkeit zu begünstigen. Dies zeigt sich auch darin, daß die Ester der leicht addierenden *Zimtsäure* diese Additionsfähigkeit eingebüßt haben.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von **Robert Baumgarth**.) Die durch Mercaptanaddition entstehenden zersetzlichen Alkylsulfidcarbonsäuren wurden nicht isoliert, sondern sogleich zu den beständigen Alkylsulfoncarbonsäuren oxydiert. — *β-Phenylsulfonhydrakrylsäure*, $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5SO_2CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$. 8 g Akrylsäure und 16 g Phenylmercaptan in 10 ccm Eg. werden nach 4-wöchentlichem Stehen mit $KMnO_4$ oxydiert. Weiße Blättchen aus verd. A. F. 56—57°, l. in h. W., A., Ä., Eg., wl. in PAe. — *β-Phenylsulfonhydrozimtsäure*, $C_{15}H_{14}O_4S = C_6H_5\cdot CH(SO_2C_6H_5)\cdot CH_2COOH$. Aus 10 g Zimtsäure, 8 g Phenylmercaptan u. 10 ccm HCl-gesättigtem Eg. bei 100°; durch Oxydation der beim Eingießen in W. ausfallenden Phenylsulfidhydrozimtsäure in CCl_4. Krystalle aus verd. A. F. 171 bis 172°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Lg. und PAe. — $C_{15}H_{13}O_4SAg$. Weißer Nd. — *β-Phenylsulfonhydrozimtsäureamid*, $C_{15}H_{15}O_3SN = C_6H_5\cdot CH(SO_2C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CONH_2$. Die vorstehende S. wird mit PCl_5 in das Säurechlorid übergeführt und dies mit trocknem Ammoniumcarbonat verrieben. Farblose Krystalle aus W. F. 123—124°, wl. in k. W., ll. in A., Ä., Eg. — *β-Phenylsulfonhydrozimtsäureanilid*, $C_{21}H_{19}O_3SN = C_6H_5\cdot CH(SO_2C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CONHC_6H_5$. Das Säurechlorid wird in Ä. mit Anilin versetzt. Farblose Krystalle aus A. F. 157—158°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in h. W. — *β-Phenylsulfonhydrozimtsäureäthylester*, $C_{17}H_{18}O_4S = C_6H_5\cdot CH(SO_2C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$. Aus 10 g der S. mit 200 ccm A. und 20 ccm kons. H_2SO_4 bei 5-stündigem Kochen. Weiße Nadeln aus Lg., l. in Ä., A., Eg., F. 54—55°. — *β-Äthylsulfonhydrozimtsäure*, $C_{11}H_{14}O_4S = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2COOH$. Das aus 2,5 g Zimtsäure, 1 g Äthylmercaptan u. 10 ccm HCl-gesättigtem Eg. bei 100° entstehende Additionsprod. (β-Äthylsulfidhydrozimtsäure) wird in CCl_4-Lsg. oxydiert. Weiße Krystalle aus A., F. 139—140°, ll. in h. W., A., Eg., Lg.

β-Phenylsulfon-α-phenylhydrozimtsäure, $C_{21}H_{18}O_4S = C_6H_5\cdot CH(SO_2C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot COOH$. Das aus 2 g α-Phenylzimtsäure u. 1 g Thiophenol mit 10 ccm HCl-gesättigtem Eg. bei 130° entstehende Prod. (β-Phenylsulfid-α-phenylhydrozimtsäure) wird in CCl_4 oxydiert. Krystalle aus A. F. 233—234°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in W. und PAe.

β-Phenylsulfon-o-nitrohydrozimtsäure, $C_{15}H_{13}O_6SN = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH$. Aus 4 g o-Nitrozimtsäure und 2 g Phenylmercaptan mit 20 ccm HCl-

gesättigtem Eg. bei 100—110° u. Oxydation des Additionsprod. Gelbliche Krystalle aus verd. A. F. 157—160° nach vorheriger Sinterung, ll. in A., Eg., Bzl., Ä., swl. in PAe. und h. W. — *β-Phenylsulfon-m-nitrohydrosimtsäure* entsteht analog. Gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 170°, ll. in A., Ä., Eg., swl. in h. W. — *β-Phenylsulfon-p-nitrohydrosimtsäure* entsteht ebenfalls analog. Gelblichweiße Krystalle aus verd. A., F. 197—200° nach vorheriger Sinterung. Von gleicher Löslichkeit. — *β-Phenylsulfon-o-methylhydrosimtsäure*, $C_{16}H_{16}O_4S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus 2,5 g o-Methylzimtsäure u. 2 g Thiophenol mit 15 ccm HCl-gesättigtem Eg. bei 100—120°; durch Oxydation des Additionsprod. Weiße, rechteckige Blättchen aus verd. A., F. 164—165°, ll. in A., Eg., Bzl., swl. in h. W. — *β-Phenylsulfon-m-methylhydrosimtsäure* entsteht analog. Krystalle aus verd. A. F. 235 bis 236°. Löslichkeit wie bei vorstehender Verb. — *β-Phenylsulfon-p-methylhydrosimtsäure* entsteht ebenfalls analog. Krystalle von ähnlicher Löslichkeit aus verd. A. F. 210° nach vorheriger Sinterung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4788—94. 7/12. [26/11.] 1907. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Ch. Moureu u. **I. Lazennec**, *Methode zur Synthese der nichtsubstituierten β-Ketosäurenitrile.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1062—66. 20/11. 1907. — C. **1907**. I. 1402.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. **I. Lazennec**, *Methode zur Synthese der nichtsubstituierten β-Ketosäureamide.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1066—71. 20/11. 1907. — C. **1907**. II. 37). DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Kondensation der Hydrazine mit den Acetylen- und β-Ketosäurenitrilen.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1907**. I. 738. 1402). Nachzutragen ist folgendes. *5-Amyl-3-pyrazolonimin*, aus Caproylacetonitril, $C_8H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, u. Hydrazinhydrat, Kp_{14}. 203—205°, F. 40—41°, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ schwach gelbrot gefärbt. $C_8H_{15}N_3 \cdot HCl$, außerordentlich zerfließliche Krystalle. Pikrat, $C_8H_{15}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, mkr. orangegelbe Stäbchen aus verd. A., F. 142—144°, ll. in A., Holzgeist, Ä., schwerer in Bzl. — *2-Phenyl-5-amyl-3-pyrazolonimin*, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ schwach braungelb gefärbt. — *5-Hexyl-3-pyrazolonimin*, aus Heptylylacetonitril, $C_6H_{13} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, und Hydrazinhydrat, Kp_{15}. 210—213° (korr.), F. 30—32°, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ schwach gelb gefärbt. — *5-Phenyl-3-pyrazolonimin*, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ schwach gelblichrot gefärbt. $(C_9H_9N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe, farnblätterähnliche Krystalle, F. 227—229° (korr.), unter Zers. — *2-5-Diphenyl-3-pyrazolonimin*, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ schwach gelbrot gefärbt. Pikrat, $C_{15}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Krystalle aus verd. A., schmilzt zwischen 108 und 130°, zers. sich bei 135—140°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1071—79. 20/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. **I. Lazennec**, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetylennitrile, -amide und -ester und auf die korrespondierenden β-Ketosäureverbindungen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1907**. II. 595). Nachzutragen ist folgendes. *3-Phenyl-5-isoxazolonimin*, $C_9H_8ON_2$, durch Versetzen einer methylalkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin mit einer Lsg. von Phenylpropiolsäurenitril in dem gleichen Lösungsmittel, weiße, mkr. Nadeln aus Bzl., F. 110—111°, ll. in A., Holzgeist, Ä., Chlf., weniger in Bzl., nahezu unl. in W., Lg. u. Natronlauge, beständig gegen h. Natronlauge, reduziert $KMnO_4$ in saurer Lsg. (20%ig. H_2SO_4) augenblicklich in der Kälte, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ langsam rötlichgelb gefärbt, scheidet in verd. salpetersaurer Lsg. auf Zusatz von $AgNO_3$ einen weißen, in überschüssiger HNO_3 und in NH_3 l. Nd. ab. Bei längerer, etwa halbstündiger

Einw. von sd. konz. HCl auf das Phenylisoxazolonimin zers. sich dieses in CO_2 u. Acetophenon. Unter dem Einfluß von salpetriger S. in der Kälte bildet das genannte Isoxazolonimin einen aus Chlf. in kleinen, citronengelben Stäbchen vom F. 133—135° (Zers.) krystallisierenden Körper, ll. in A. u. Holzgeist, unl. in W. u. Lg., l. in den Alkalien mit hellgelber Farbe, ebenso in überschüssiger konz. HCl, beständig in ammoniakalischer Lsg. gegen H_2S, in dem weder eine Oxyaso-, noch eine Nitrosoverb. vorliegt.

Ändert man die Arbeitsweise derart ab, daß man zu einer Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm absol. A. nacheinander eine Lsg. von 1,65 g Phenylpropiolsäurenitril und 0,32 g Na in je 10 ccm absol. A. hinzugibt, so erhält man eine isomere *Verb.* $C_9H_8ON_2$, leichte Stäbchen aus A., F. 136°, sl. in A., Holzgeist u. sd. W., wl. in Ä. u. Bzl., ll. in verd. HCl, beständig gegen sd. konz. HCl, verd. h. Natronlauge u. $KMnO_4$ in k. schwefelsaurer Lsg., wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ langsam sehr schwach rötlichgelb gefärbt, erzeugt in verd. salpetersaurer Lsg. mit $AgNO_3$ sofort einen gelatinösen, in überschüssiger HNO_3 u. in NH_3 l. Nd. Das beim Einleiten von HCl-Gas in die Benzollsg. des Körpers ausfallende Chlorhydrat, F. 118—122°, scheint sehr unbeständig zu sein. *Benzoylderivat*, $C_9H_7ON_2 \cdot COC_6H_5$, weiße Nadeln aus Holzgeist, F. 183—185° (korr.), zwl. in A., Holzgeist, Ä., Bzl., swl. in W.

3-Amyl-5-isoxazolonimin, $C_8H_{14}ON_2$, weiße, mkr. Täfelchen, F. 41°, ll. in A., Holzgeist, Ä., Bzl., etwas l. in h. W. u. Lg., ll. in den verd. SS., unl. in Alkalien, erzeugt in salpetersaurer Lsg. mit $AgNO_3$ einen weißen, in überschüssiger HNO_3 u. in NH_3 ll. Nd., reduziert $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. in der Kälte augenblicklich, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ langsam rotgelb gefärbt, ist beständig gegen h. Natronlauge. — Versetzt man in der beim Phenylpropiolsäurenitril angegebenen, abgeänderten Weise eine Lsg. von 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 80 g absol. A. nacheinander mit einer Lsg. von 4 g Amylpropiolsäurenitril in 5 ccm u. 1,37 g Na in 20 ccm desselben Lösungsmittels, so erhält man eine isomere *Verb.*, $C_8H_{14}ON_2$, weiße, mkr. Stäbchen aus Ä. + Lg., F. 63—64°, ll. in A., Holzgeist, Ä., Bzl., Chlf., swl. in Lg. u. W., reduziert $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. augenblicklich in der Kälte, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ kaum gefärbt.

3-Amyl-5-isoxazolon, $C_8H_{13}O_2N$, braungelbe, wachsartige M., ll. in A., Holzgeist, Ä., Bzl., swl. in Lg. u. W., l. in NH_3; in der alkoh. Lsg. ruft $FeCl_3$ eine blaue Färbung, in der wss.-alkoh. Lsg. eine violettblaue Trübung hervor. NH_4-Salz, F. 174—175°. Das gleiche Ammoniumsalz bildet sich beim Erhitzen von Amylpropiolsäureamid oder Caproylacetamid mit überschüssigem Hydroxylamin in methylalkoh. Lsg. am Rückflußkühler u. Abdampfen des Lösungsmittels. Erhitzt man dagegen Amylpropiolsäureamid mit überschüssigem Hydroxylamin (Hydroxylaminchlorhydrat? Ref.) in methylalkoh. Lsg. 6 Stunden am Rückflußkühler, engt die Fl. auf $^1/_4$ ihres Volumens ein u. gießt sie in W., so scheidet sich kein Nd. ab. Die mit HCl schwach angesäuerte Fl. gibt an Ä. ein in wss. NH_3 ll. Öl ab, welches in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ violettrot gefärbt wird. Beim Einleiten von NH_3-Gas in die äth. Lsg. dieses Öles scheidet sich ein gelbes, isomeres Ammoniumsalz ab, F. 100—110° unter Zers., swl. in Ä. u. Chlf., sl. in k. W., wird in wss. Lsg. durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt. Behandelt man Caproylacetamid mit Hydroxylaminchlorhydrat in k. methylalkoh. Lsg., so erhält man das gleiche isomere Ammoniumsalz, welches nach dem Umkrystallisieren aus A. + Bzl. bei 100—105° unter Zers. schm. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1079—96. 20/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

Ch. Schmitt, *Über die Kondensationsprodukte der Mesoxalsäure- und Oxalessigsäureester mit den Cyanessigestern.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 120. 457; **1907**. I. 461.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Um-

wandlung von 100 g Malonsäureäthylester in Mesoxalsäureester sind mindestens 1000 g Nitrit und 2500 g H_2SO_4 notwendig. Zur Erzielung eines möglichst regelmäßigen Stromes von nitrosen Dämpfen empfiehlt es sich, das Nitrosylsulfat anfangs nicht durch reines W., sondern durch eine gesättigte $NaNO_2$-Lsg. zu zers. — *Hydrat des Mesoxalsäuremethylesters*, $CH_3COO \cdot C(OH)_2 \cdot COOCH_3$, voluminöse Prismen, F. 81—82°, Kp_{20}. 110—115°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. *Phenylhydrason*, $CH_3COO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOCH_3$, gelbliche Nadeln aus A., F. 62°, ll. in A. und Essigsäure, swl. in Ä., sd. W. u. verd. Alkalien, l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe. Liefert beim Behandeln mit 10%ig. Natronlauge und darauffolgendem Ansäuern der Fl. mit verd. H_2SO_4 das *Phenylhydrason des sauren Esters*, $COOH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOCH_3$, F. 125—126°, bei längerer Einw. der Natronlauge das *Phenylhydrason der Säure* selbst, $COOH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, F. 163—164°. *Mesoxalsäureäthylester*, Prismen aus Chlf. oder Aceton, F. 57°, Kp_{20}. 125—130°, Kp_{10}. 106—107°.

Kondensation der Mesoxalsäureester mit den Cyanessigestern in Ggw. von Piperidin. *Tricarboxäthyl-1,1,2-cyan-2-äthylen* (*Cyanäthylentricarboxylsäureäthylester*), $C_{12}H_{15}O_6N = (COOC_2H_5)_2C:C(CN) \cdot COOC_2H_5$, Kp_{12}. 173—174°. — Die Einw. des Ammoniaks auf den Dicyan-2,4-dicarboxäthyl-3,3-glutarsäuredimethylester, $C_{15}H_{16}O_8N_2 = (COOC_2H_5)_2C(CHCNCOOCH_3)_2$, vollzieht sich anscheinend in 2 Phasen:

$$(COOC_2H_5)_2C(CHCNCOOCH_3)_2 = (COOC_2H_5)_2C:CCNCOOCH_3 + CNCH_2 \cdot COOCH_3,$$
$$(COOC_2H_5)_2C:CCNCOOCH_3 + (COOC_2H_5)_2C(CHCNCOOCH_3)_2 + H_2O = C_{28}H_{35}O_{11}N_3 + CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Bei halbstündiger Einw. von 10%ig. alkoh. Kalilauge in der Kälte liefert der Dicyandicarboxäthylglutarsäureester eine geringe Menge einer *Verb.* $C_{28}H_{33}O_{11}N_3$, Krystalle aus A., F. 116°, die sehr unbeständig ist und bereits bei gewöhnlicher Temperatur CO_2 verliert. Die durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. des Dicyandicarboxäthylglutarsäureesters entstehende *Verb.* $C_{24}H_{31}O_{12}N_3$, ll. in Aceton und Chlf., etwas weniger in A., wl. in Ä., unl. in Lg. und Toluol, schm. bei 90°. — Aus Mesoxalsäuremethylester (6 g) u. überschüssigem Cyanessigsäuremethylester (8 g) in Ggw. von 15 Tropfen Piperidin entsteht der *Dicyan-2,4-dicarboxymethyl-3,3-glutarsäuremethylester*, $(COOCH_3)_2C(CHCNCOOCH_3)_2$, F. 120°, l. in A., Chlf., Bzl., Aceton, swl. in Ä., unl. in Lg. und Toluol. Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. dieses Esters entsteht in geringer Menge die *Verb.* $C_{20}H_{21}O_{11}N_3$, F. 115°, ll. in A., Chlf, Aceton, deren B. wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung: $2C_{12}H_{14}O_6N_2 + 4H_2O = C_{20}H_{21}O_{11}N_3 + 3CO_2 + 3CH_3OH + NH_3$ vor sich geht. — Aus Mesoxalsäuremethylester und überschüssigem Cyanessigsäureäthylester entsteht in Ggw. von Piperidin der *Dicyan-2,4-dicarboxymethyl-3,3-glutarsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_8N_2 = (COOCH_3)_2C(CHCNCOOC_2H_5)_2$, F. 73°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg. (Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 406 bis 432. Nov. 1907.) DÜSTERBEHN.

C. Neuberg u. E. Ascher, *Bildung von Isoserin aus α,β-Dibrompropionsäure.* Isoserin bildet sich bei der Umsetzung von *α,β*-Diaminopropionsäure mit NH_3. Zur Darst. von *α β-Diaminopropionsäure* wurden 40 g *α,β*-Dibrompropionsäure u. 66 g Ammoniumcarbonat mit der 6-fachen Menge von 25% 6 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzt. Nach Entfernung des Broms, sowie NH_3 (mittels Bleicarbonat) hinterbleibt als stark alkal. Sirup das Gemisch von freier Diaminopropionsäure mit ihrem Carbonat, resp. Carbamat. Die nach mehrtägigem Stehen sich ausscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, aus h. W. umkrystallisiert. Zus. ($C_3H_7O_2N$) u. Eigenschaften der Substanz zeigen, daß *Isoserin* vorlag. Man kann die Entstehung des

Isoserins bei der Rk. aus Dibrompropionsäure unter der Annahme einer intermediären B. von Imidopropionsäure deuten; es ist auch ein vorübergehendes Auftreten von Epiglycidsäure denkbar. — Die Ausbeute an Isoserin betrug fast 10%. (Biochem. Ztschr. **6**. 559—62. 4/11. 1907. Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.) RONA.

J. U. Nef, *Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe. (1. Abhandlung.) Über das Verhalten der Zuckerarten gegen die Fehlingsche Lösung, sowie gegen andere Oxydationsmittel.* Vf. hat früher (LIEBIGs Ann. **335**. 323; C. **1904**. II. 1287) angegeben, daß aus Glucose u. Lävulose mit FEHLINGscher Lsg. oder mit wss. Kupferacetat als Hauptoxydationsprod. d-Erythronsäure entstehe. Die weitere Unters. hat jedoch gezeigt, daß schwer trennbare Gemische von einbasischen Oxysäuren entstehen. Ebenso entstehen bei der Einw. von wss. NaOH auf verschiedene Zuckerarten, nicht, wie früher angenommen, Gemische von d l-Milchsäure u. Erythronsäure, sondern es entstehen neben Milchsäure isomere Saccharine, $C_6H_{10}O_5$, aber gar keine Trioxybuttersäure. Die Trennung der isomeren Saccharine ist jetzt im wesentlichen erreicht. Festzustellen bleibt neben der Konstitution der verschiedenen Isomeren die Frage, ob z. B. bei Zuckerarten, die 1—5 Kohlenstoffatome enthalten, auch Saccharine, $C_4H_6O_5$ und $C_5H_8O_5$, entstehen. Die *Milchsäure* kann als ein *Saccharin* mit 3 Atomen Kohlenstoff aufgefaßt werden und entsteht dementsprechend aus intermediär gebildetem Glycerinaldehyd durch Verschiebung des Hydroxyls. Die *B. der anderen Saccharine* läßt sich ganz ähnlich und sehr einfach erklären. Vorliegende Arbeit bringt zu den zu erledigenden Fragen nur die Resultate einiger Vorverss. Bei Oxydationsverss. mit Zuckerarten bei Ggw. von Oxyden des Kupfers, Silbers, Quecksilbers etc., namentlich in ätzalkal. Lsg., entstehen keine Saccharine. Ferner wurde mit Sicherheit festgestellt, daß Zuckerarten, wie Diose, Triosen, Tetrosen, bei gleichzeitiger Ggw. von Ätzalkalien und Metalloxyden immer direkt oxydiert werden, d. h. nicht zunächst in Tetrosen, Pentosen, bezw. Hexosen umgewandelt werden.

I. Über die aus l-Arabinose mit Kupferhydroxyd und Ätznatron entstehenden Oxydationsprodukte. Bezüglich der Ausführung der einzelnen Verss. muß auf das sehr umfangreiche Original verwiesen werden. d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose verhalten sich gegen das genannte Oxydationsmittel verschieden, sowohl in bezug auf den Sauerstoffverbrauch, als auch auf die Temperatur, bei der Umsetzung eintritt. Der Sauerstoffverbrauch ändert sich auch mit Konzentration und mit der Menge des vorhandenen Ätzalkalis. Die aus je 100 g Zucker entstehenden Mengen Kohlensäure und Ameisensäure waren bei den verschiedenen Zuckerarten die folgenden:

	l-Arabinose	Glucose	Lävulose	d-Mannose	d-Galaktose
CO_2	3,4 g	3,36 g	2,0 g	4,4 g	2,19 g
HCOOH . .	14,66 g	12,92 g	11,4 g	11,58 g	13,3 g

Außerdem wurden folgende Oxydationsprodd. isoliert: *Glykolsäure* [identifiziert als Ca-Salz, $Ca(C_2H_3O_3)_2 \cdot 4H_2O$, und als *Phenylhydrazinsalz*, unbeständige, sechseitige Tafeln, F. 100—101°], *Glycerinsäure*, *Erythronsäure*, *Threonsäure* (s. unten), *l-Ribonsäure* (isoliert als Phenylhydrazid, Nadeln, F. 163°) u. *l-Arabonsäure* (Phenylhydrazid, F. 214°, unl. in A. Blättchen). (Von den beiden letzteren SS. wurden noch einige krystallinische Derivate zu Identifizierungszwecken untersucht. *l-Arabonsäure*. Brucinsalz. Derbe Krusten aus verd. A. Zers. sich bei ca. 155°. — Morphinsalz. Gummi, wl. in A. — Chininsalz. Undeutliche Krystalle aus A. F. 164°. —

Strychninsalz. Glänzende Nadeln aus verd. A. Zers. sich bei 125—130°. — Cinchoninsalz. Gummi, ll. in k. A. Zur Trennung von Gluconsäure brauchbar. — *l-Ribonsäure.* Die entsprechenden Salze sind alle gummiartig. Krystallinisch sind nur Phenylhydrazid, Lacton und Cadmiumsalz.) Bei der Oxydation der l-Arabinose entsteht nur sehr wenig l-Ribonsäure neben viel l-Arabonsäure. Da die B. beider SS. höchstwahrscheinlich auf Osonbildung und folgende Benzilsäureumlagerung beruht, tritt letztere offenbar oft unsymmetrisch ein (s. die Formeln im Original).

Die bei der Oxydation entstehenden *1,2,3-Trioxybuttersäuren* müssen nach der Theorie in vier raumisomeren Formen existieren, nämlich als *d-* und *l-Erythronsäuren*, und als die noch unbekannten *d-* und *l-Threonsäuren*, welche der d- und l-Weinsäure entsprechen. Es zeigte sich, daß alle vier möglichen Formen bei der Oxydation gleichzeitig entstehen. Die racemische *d l-Erythronsäure* bildet ein in Tafeln krystallisierendes Phenylhydrazid vom F. 151° (wl. in Essigester), während das Phenylhydrazid der d- und der l-Erythronsäure bei 128° schm. (sll. in Essigester). — *Brucinsalz.* Durchsichtige Krystalle, unl. in sd. A. F. 207°. $[\alpha]_D^{20}$ = —26,6° (p = 3,99 in W.). — Die Threonsäuren lassen sich mittels verschiedener Alkaloide trennen. *l-Threonsäure.* Brucinsalz. Nadeln, wl. in h. A. F. 200° (Das Salz der d-Säure ist ll. und schm. niedrig.) — *l-Threonsäurephenylhydrazid.* Flache Nadeln aus A. oder Essigester. F. 158°, wl. in k. A. $[\alpha]_D^{20}$ = —26,88° in 4,75%ig., wss. Lsg. Die l-Säure selbst ist ein stark linksdrehender Sirup. d l-Erythronsäure entsteht leicht aus Erythrit mit verd. HNO_3, dieselbe läßt sich aber nur schlecht in das Lacton verwandeln. — Das *d l-Erythronsäurelacton*, $C_4H_6O_4$, bildet farblose, monosymmetrische Prismen vom F. 92—95°. Kp_{14}. 195—200° unter teilweiser Zers. — *d l-Erythronsäurephenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}N_4O_4$. Aus dem Lacton u. Phenylhydrazin bei 100°. Tafeln aus A. oder W. F. 150—151°. — *Dibenzoyl-d l-erythronsäurelacton*, $C_{18}H_{14}O_6$. Aus dem Lacton und Benzoylchlorid bei 100°. Krystalle aus Ä. F. 118°. Die Diacetylverb. ist eine Fl.

Aus 120 g l-Arabinose entstehen also im ganzen: 3,46 g CO_2, 15,3 g Ameisensäure, 6 g l-Arabonribonsäurelacton, ca. 38 g Glykolsäure u. 35,9 g eines Gemisches von viel d l-Erythronsäure mit wenig (8—10 g) d l-Glycerin- und d l-Threonsäure. Offenbar finden drei voneinander unabhängige Hauptrkk. statt: I. Oxydation zu Pentonsäure (10—25%). II. Verbrennung unter B. von Ameisensäure und Trioxybuttersäuren (45—35%). III. Umwandlung in 2 Mol. Glykolsäure und 1 Mol. Ameisensäure.

I. $C_5H_{10}O_5 + O \longrightarrow C_5H_{10}O_6$. II. $C_5H_{10}O_5 + 2O \longrightarrow C_4H_8O_5 + HCOOH$.
III. $C_5H_{10}O_5 + 3O \longrightarrow 2C_2H_4O_3 + HCOOH$.

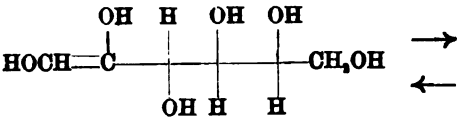
Bezüglich der weiteren Diskussionen muß auf das Original verwiesen werden.

II. **Über die aus d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose mit Cuprihydroxyd und Ätznatron entstehenden Oxydationsprodukte.** Mit Ausnahme der l-Arabonribonsäuren entstehen hier dieselben SS. wie aus l-Arabinose. An Stelle der beiden Pentonsäuren entstehen zwei Hexonsäuren, nämlich viel d-Gluconsäure und wenig d-Mannonsäure. Pentonsäuren konnten nicht aufgefunden werden. — *d-Gluconsäure.* Ca-Salz, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$. Wasserfreie Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$ = +10,5° (p = 5,08 in W.). — *d-Mannonsäurelacton.* Krystalle aus Essigester. F. 149—151°. $[\alpha]_D$ = +54,8° in 10%ig., wss. Lsg. — *Phenylhydrazid.* Blättchen. F. 216°. Da bei der Oxydation der genannten Hexosen keine Pentonsäuren entstehen, erleiden die Aldohexosen keine Spaltung in Formaldehyd und Arabinose. Es muß also eine verhältnismäßig stärkere Dissoziation im anderen Sinne vorhanden sein, und Vf. nimmt intermediäre Salzbildung und Methylendissoziation hierfür an.

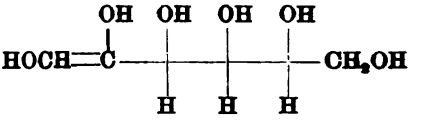
III. **Über das Verhalten der Zuckerarten in verdünnter ätzalkalischer Lösung gegen überschüssiges Silberoxyd.** Alle Zuckerarten (mit

2—6 Kohlenstoffatomen) geben unter den genannten Bedingungen CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure; nur die relativen Mengen wechseln. Die Oxalsäure entsteht durch direkte Oxydation von Glyoxal, bezw. Glykolylaldehyd, welche aus den anderen Derivaten durch Dissoziation hervorgehen. Intermediär entstandenes Glyoxal geht nur dann durch eine Benzilsäureumlagerung in Glykolsäure über, wenn zu wenig Silberoxyd zugegen ist. Die CO_2-B. ist auf Oxydation der Osone zu den entsprechenden α-Ketosäuren zurückzuführen, die leicht in CO_2 u. eine niedrigere Aldose zerfallen. In Zusammenhang mit dieser Unters. wird eine ausführliche Vorschrift zur Darst. von *Glykolylaldehyd* durch Oxydation von d-Weinsäure zu *Trioxybernsteinsäure* und Abspaltung von CO_2 gegeben.

IV. Über die Einwirkung von Ätzalkalien auf Zuckerarten. LOBRY DE BRUYN und EKENSTEIN haben bewiesen, daß sich in einer ganz verd. ätzalkal. Lsg. die 4 Hexosen: d-Mannose, d-Glucose, d-Fructose und d-Pseudofructose fortwährend ineinander umwandeln. Dies kann wohl nur infolge einer intermediären B. der beiden 1,2-Enole:



Gemeinsames Enol der d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose.



Gemeinsames Enol der d-Allose, d-Lactose und Pseudofructose.

eintreten. Daher müssen in dieser Lsg. auch noch zwei andere, bis jetzt nicht isolierte Aldohexosen, nämlich die d-Allose u. d-Latose, vorhanden sein. In analoger Weise kann man die 16 möglichen Aldohexosen und die 8 möglichen raumisomeren 2-Ketohexosen in vier derartige Reihen von je 6 Gliedern einteilen; jedes Glied einer einzelnen Reihe wird in verd., ätzalkal. Lsg. langsam in ein Gemisch der 6 Isomeren umgewandelt. Das bei diesen vier Reihen in alkal. Lsg. vorhandene Gleichgewicht kann nur durch die folgenden 3 Faktoren gestört werden: 1. B. von Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$. 2. B. von d l-Milchsäure, $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,C_3H_6O_3$. 3. Überführung in 3-Ketohexosen. Alle diese Umwandlungen sind nicht umkehrbar und finden auch immer gleichzeitig statt.

Die B. von 3-Ketohexosen und dl-Milchsäure erklärt sich folgendermaßen. Die 2-Ketohexosen können nicht nur in 1,2-Enole, sondern auch in 2,3-Enole und diese durch Wasseranlagerung in *3-Ketohexosen* übergehen. Letztere können nur unter Umständen wieder 3,4-Enole geben, die spontan in 2 Mol. Glycerinaldehyd zerfallen. Aus diesem entsteht dann Methylglyoxol u. schließlich Milchsäure. Diese Umsetzung in 3,4-Enole etc. muß nun in der Glutosereihe, bezw. d-Glucosereihe viel leichter eintreten als in der Galtosereihe, bezw. d-Galaktosegruppe, denn unter gleichen Verhältnissen entsteht im ersteren Falle bedeutend mehr Milchsäure als im letzteren. Ein vollständiger Übergang der Hexosen in Milchsäure findet nicht statt, weil die Hexosen nebenbei durch Verschiebung der Hydroxylgruppen auch in Orthodicarbonylverbb. und über diese dann durch eine Benzilsäureumlagerung in eine ganze Reihe von *Saccharinsäuren* $C_6H_{12}O_6$ übergehen. Aus den 32 verschiedenen Aldo-, 2-Keto- u. 3-Ketohexosen können 24 isomere Saccharinsäuren entstehen, die vorläufig, da darunter nur vier Strukturisomere vorhanden sind, am zweckmäßigsten in acht raumisomere Saccharinsäuren, 8 Meta-, 4 Iso- und 4 Parasaccharinsäuren einteilen kann. Unter die ausführlich behandelte Theorie der B. aller dieser SS. muß auf das Original verwiesen werden. Die Trennung der verschiedenen Saccharine ist im wesentlichen gelungen, da aber Struktur- und Raumformel der verschiedenen Iso-

meren noch nicht feststeht, soll darüber erst später berichtet werden. (LIEBIGs Ann. **357**. 214—312. 21/11. 1907. [22/7. 1907.] Chicago. Univ. Kent. Chem. Lab.) POSNER.

M. Katayama, *Über die Natur der Jodstärke.* Vf. studierte den Einfluß sämtlicher Komponenten auf die B. von Jodstärke. Als Lösungsmittel des J diente Tetrachlorkohlenstoff. Die Konzentration der blauen Farbe wurde im Colorimeter bestimmt und als der Konzentration der Jodstärke proportional gesetzt. Die Konzentration der Jodstärke ist der der *Stärke* und des J proportional, wenn andere Komponenten ihre Konzentration nicht ändern. Wenn KJ sehr verd. ist, ist der Einfluß groß und die Konzentration der Jodstärke proportional der zweiten und dritten Potenz der KJ-Konzentration. Je konzentrierter KJ ist, desto geringer wird sein Einfluß. Dieser hängt auch von der Stärkekonzentration ab u. ist größer für konz. Stärkelsg. als für verd. Sowohl J- als auch K-Ion haben einen Einfluß; der des ersteren ist größer als der letztere. Vf. vergleicht seine Ergebnisse mit den Folgerungen der Phasenlehre und des Massenwirkungsgesetzes und findet, daß die Jodstärke als eine feste Lsg. existiert. Das Verhalten des Jodids gegen Jodstärke erklärt er unter Annahme einer Potentialdifferenz zwischen den Lösungsmitteln des J'. Die abweichenden Ergebnisse KÜSTERs (LIEBIGs Ann. **283**. 361; C. **95**. I. 271) erklärt Vf. mit der geänderten Untersuchungsweise. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 209—17. 25/11. [5/10.] 1907. Tokio. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Arthur Müller, *Sind Nitrocellulosen Adsorptionsverbindungen?* JUSTIN-MUELLER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 49; Rev. générale di Chimie pure et appl. **10**. 263; C. **1907**. II. 796) hat versucht, die Nitrocellulosen als Adsorptionsverbb. hinzustellen. Vf. stellt die Resultate von VIEILLE (C. r. d. l'Acad. des sciences **95**. 132) unter Umrechnung der Konzentrationen der SS. aus den D.D. auf Mole pro 1 graphisch dar und zeigt, daß mit steigender Konzentration der S. der Nitrationsgrad der Cellulose nicht stetig, sondern gemäß dem Auftreten verschiedenartiger molekularer Bindung der HNO_3 sprunghaft zunimmt. Demnach liegen in den **Nitrocellulosen keine Adsorptionsverbindungen** vor. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 173—75. Dez. [Okt.] 1907. Fürstenwalde.) GROSCHUFF.

Carl G. Schwalbe, *Zur Kenntnis der Hydrocellulosen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1347; C. **1907**. I. 1490.) Die frühere Vermutung, daß man in Rücksicht auf die verschiedene Reduktionskraft die durch Alkalibehandlung entstehenden *Cellulosederivate* von den mittels SS. darstellbaren unterscheiden müsse, hat sich bestätigt, insbesondere tritt bei den Kunstseiden je nach der Darstellungsweise *Reduktionsvermögen* auf oder nicht. — Zur Best. der *Kupferzahl der Kunstseiden* stellt man zunächst ohne Rücksicht auf die Blaufärbung des Materials die reduzierte Kupfermenge durch Ausziehen mit verd. Essigsäure fest u. läßt nach gründlichem Auswaschen die Kunstseide sich nochmals mit FEHLINGscher Lsg. vollsaugen. Wird nach dem Auswaschen mit W. die blaue Kupfer-Cellulose-Alkaliverb. wieder mit SS. zerstört u. der Cu-Gehalt der sauren Lsg. bestimmt, so ergibt die Differenz der zwei Kupferzahlen die wirkliche Reduktionskraft der Kunstseide. Aus nachstehender Tabelle ersieht man, daß Viscoseseide u. Glanzstoff äußerst niedrige, Chardonnetseide relativ hohe Kupferzahlen liefert. Alle *Hydrocellulosen* zeigen entgegen VIGNONs Angaben mehr oder minder großes Reduktionsvermögen, dem gegenüber das Reduktionsvermögen der *mercerisierten Baumwolle* verschwindend klein ist; beide können somit nicht identisch sein (vgl. auch unten). Aus dem Reduktionswert geht auch hervor, daß nicht Verbandwatte die *reinste Form* der Baumwoll-*Cellulose* vorstellt, sondern daß Baumwollsatin der Textilindustrie reiner ist.

Die Auffassung der mit Alkalien behandelten Cellulose als einer *Hydratcellulose*

läßt sich stützen durch quantitative Best. des „Hydratwassers“. Man erhitzt hierzu Cellulose in Form eines dünnen Papieres mit Toluol zu lebhaftem Sieden, entfernt aus der Vorlage (gewogene Menge von $CaCl_2$) den KW-stoff und schließt aus der Gewichtszunahme des $CaCl_2$ auf den Wassergehalt der Cellulose; in einer zweiten Probe bestimmt man die hygroskopische Feuchtigkeit bei 100—105°. Durch Subtraktion beider Werte ergibt sich unter Umständen ein Plus an W. bei der

Nr.	Material	Kupferzahl
1	Baumwollsatin, gebleicht und ausgekocht	0,014
2	Verbandwatte	1,6
3	Mercerisierter gebleichter Baumwollsatin	0,4
4	Mercerisiertes Makogarn	1,6
5	Viscoseseide	0,8
6	Paulyseide „Glanzstoff“	0,9
7	Chardonnetseide	3,1
8	Pergament aus Baumwollsatin	1,9
9	Technisches Pergament	4,2
10	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit Schwefelsäure von 55%	3,9
11	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit konz. Salzsäure	4,0
12	Hydrocellulose aus Baumwollsation mit 3%ig. Schwefelsäure	5,6
13	Hydrocellulose aus Verbandwatte mit 3%ig. Schwefelsäure	5,2
14	Hydrocellulose aus mercer. Baumwollsatin mit 3%ig. Schwefelsäure	8,8
15	Oxycellulose aus Filtrierpapier mit Chlorkalk	7,6
16	Oxycellulose aus Baumwollsatin mit Na-Hypochlorit u. Kohlendioxyd	34,9

Toluolprobe. So enthält mercerisierte Baumwolle mehr W. als gewöhnliche Baumwolle, mehr auch als die Hydrocellulose. Bei Umrechnung auf Moleküle erhält man für mercerisierte Baumwolle $2C_6H_{10}O_5 + H_2O$, für Hydrocellulose $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Gewöhnliche Baumwollcellulose gibt durch Toluolbehandlung kaum mehr W. ab als bei 100°. — Zur qualitativen Best. des Hydratationsgrades eignet sich Chlorzinkjodlsg oder weniger gut Jod-Jodkaliumlsg. Die stark hydratisierten Cellulosen färben sich mit diesen Reagenzien schwarzblau und verlieren die Färbung nur allmählich. Paulyseide entfärbt sich dabei so viel rascher als Viscoseseide, daß die Rk. zur raschen Unterscheidung dieser beiden Kunstseiden dienen kann. Die Hydrocellulosen aber geben mit den genannten Reagenzien entweder keine oder durch W. fast momentan zerstörbare Färbungen.

Aus *Reduktions-* und *Hydratzahlen* kann man schließen, daß k. konz. Alkalien die Cellulose hydratisieren (h. verd. Alkalien bei Ggw. von Luftsauerstoff scheinen Oxycellulosen zu bilden), während SS. zwar bei hoher Konzentration zunächst auch eine hydratisierende Wrkg. ausüben, diese aber rasch gefolgt oder begleitet wird von einer hydrolysierenden Wrkg. So erklärt sich die Zwischenstellung des Pergamentes (vgl. 8 und 9 der Tabelle; Einfluß der Säurekonzentration bei 10, 11 und 12).

Die angeführten Tatsachen erlauben, unter Berücksichtigung des Färbevermögens, folgende *Einteilung der Cellulosederivate*: 1. Cellulose u. Hydrate: kein oder geringes Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe. — 2. Hydrocellulosen und event. Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe. — 3. Oxycellulosen u. event. Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe. — Zu 1. gehören mercerisierte Baumwolle, Pauly- und Viscoseseide, zu 3. die Chardonnetseide. Eine nähere Charakterisierung der Hydro- u. Oxycellulosen ist vorderhand noch unmöglich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4523—27. 23/11. [4/11.] 1907. Darmstadt. Techn. Hochschule. Inst. f. organ. Chem.) BLOCH.

James Campbell Brown, *Einige Doppelferrocyanide des Calciums, Kaliums und Ammoniums.* Vermischt man molekulare Mengen von Kaliumferrocyanid und Calciumchlorid in konz. wss. Lsgg., so entsteht ein weißer, krystallinischer Nd. von der Zus. $K_2CaFe(CN)_6$. Zur Analyse kocht man das Salz mit W. u. überschüssigem Bleichlorid, filtriert den Überschuß und das Bleiferrocyanid ab, entbleit das Filtrat und bestimmt in ihm Ca und K. Das entsprechende $(NH_4)_2CaFe(CN)_6$ erhält man durch Umsetzung des Ammoniumferrocyanids mit Chlorcalcium oder durch Kochen des K-Salzes mit einem großen Überschuß einer Ammoniumchloridlsg. 100 ccm der bei 15—17° gesättigten Lsg. des Kaliumcalciumsalzes enthalten 0,407 g, oder 1 g des Salzes löst sich in 244 g W.; 100 ccm der Ammoniumcalciumsalzlsg. enthalten 0,259 g, oder 1 Tl. des Salzes löst sich bei 15—17° in 388 Tln. W. — Für jedes Mengenverhältnis zwischen gleichzeitig anwesendem $K_4Fe(CN)_6$, $CaCl_2$ und NH_4Cl stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, unter dem sich ein dreifaches Ferrocyanid des Ca, K und NH_4 bildet. Ein solches Tripelsalz ist auch das von Dains (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 727; C. **1907**. II. 530) dargestellte Salz, dessen Formel $K_2CaFe(CN)_6$, $4(NH_4)_2CaFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ leicht zu der falschen Auffassung führt, daß hier konstant zusammengesetzte Salze gebildet würden, während tatsächlich das Verhältnis K : NH_4 : Ca ein sehr schwankendes ist. Im Gegensatz zu der Formulierung von Dains waren alle beobachteten Salze dieser Gruppe wasserfrei. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 233. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1826—31. November 1907. Liverpool. Univ. Chem. Departm.) Franz.

Hugo Kauffmann, *Fluorescenz und chemische Konstitution.* Ein Vergleich seiner eigenen Präparate mit denen Hantzschs nötigt Vf., seine früheren über die Fluorescenz gemachten Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2338; C. **1907**. II. 306) gegenüber Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3536; C. **1907**. II. 1782) aufrecht zu erhalten. 1. *Hydrochinondisulfosaures Kalium* fluoresciert nicht nur in Leitfähigkeitswasser, sondern sogar in W., das auf Lackmus deutlich sauer reagiert. Um die unter gewöhnlichen Bedingungen schwache Fluorescenzerscheinung auch dem ungeübtesten Auge zugänglich zu machen, beklebt Vf. ein gewöhnliches Reagensrohr oder eines aus anderem Glase mit einem schwarzen, lichtundurchlässigen Papier u. läßt nur ein kleines, 4 mm breites u. 15 mm hohes Fensterchen auf der Mantelfläche des Rohrs und etwa 20 mm vom Boden entfernt frei. Läßt man nun durch das Fensterchen das Licht einer Hg-Lampe fallen u. blendet sonst alles störende Licht ab, so beobachtet man, von oben in das Rohr sehend, leicht die Fluorescenz einer hineingebrachten Lsg. Die Verwendung einer Blauscheibe hat Vf. für grüne, gelbe u. rote, niemals aber für violette Fluorescenz empfohlen.

2. Daß die Fluorescenzerscheinungen nicht mit einer Zers. der Substanz gedeutet werden können, geht daraus hervor, daß in einer so sorgfältig hergestellten H-Atmosphäre, daß in ihr alkal. Pyrogallollsg. mehr als 8 Stdn. unverändert blieb, verd. Sodalsg. das hydrochinondisulfosaure K farblos mit sehr starker violetter Fluorescenz wie in Luft löst, daß aber Kali- u. Natronlauge farblos oder leicht gelb mit sehr schön blauer u. ebenso kräftiger Fluorescenz wie in Luft lösen. Erwärmen der Fl. erniedrigt reversibel die Intensität der Fluorescenz stark. Die infolge von O-Aufnahme braun gewordenen Lsgg. in Soda fluorescieren nur noch ganz schwach oder gar nicht mehr. In der H-Atmosphäre halten sich die Lsgg. des Salzes sehr gut. — 3. Daß die Fluorescenz nicht von Verunreinigungen herrührt, geht daraus hervor, daß sie sich bei noch so häufigem Umkrystallisieren des Dikaliumsalzes nicht ändert, aber auch daraus, daß man auch nach einer schon von Storch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. Ref. 77) beobachteten B. ein hydrochinondisulfosaures K mit genau den gleichen Fluorescenzerscheinungen erhält. Vf. gewinnt das Salz in Anlehnung an Storch, indem er in eine Lsg. von 100 g Kali in 400 g W. 32 g SO_2

einleitet, 11 g Hydrochinon einträgt, die Lsg. allmählich unter starkem Schütteln mit 50 g $HgCl_2$ in 1 l W. versetzt, vom ausgeschiedenen Hg abfiltriert, mit konz. HCl ansäuert u. einengt. Die Rk., bei der auch schon Luftsauerstoff als Oxydationsmittel dienen kann, verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(OK)_2 + 2K_2SO_3 + 2O = C_6H_2(OK)_2(SO_3K)_2 + 2KOH.$$

4. Daß es aber nicht Verunreinigungen sind, welche die Fluorescenz verursachen, geht noch daraus hervor, daß auch die Salze der Sulfosäuren des p-Aminophenols und des p-Phenylendiamins bei jeder Darst. stark fluorescieren. Damit dürften alle Zweifel an die *fluorogene Natur der Gruppen SO_3K und SO_3Na* behoben sein.

5. Auch HANTZSCH nimmt folgende Steigerung des Leuchtvermögens im Teslalicht an: Phenol, Anilin, Dimethylanilin. Sie zeigt aber die völlige Übereinstimmung von Experiment mit Auxochromtheorie, und wenn sie HANTZSCH als Beweismittel gegen diese Theorie zitiert, so beweist er damit die völlige Verkennung der vom Vf. vertretenen Anschauungen. — 6. Die Wrkg. einfachster Substitution ist ein Grundzug der Auxochromtheorie. Acylierung vermindert, Alkylierung steigert das Leuchtvermögen des Anilins. Damit steht in Übereinstimmung die magneto-optische Anomalie, aber auch die allgemein anerkannte Regel, daß farbige aromatische Amine infolge Acylierung die Farbe aufhellen, also schwächen, infolge Alkylierung aber vertiefen und verstärken. Der HANTZSCHschen Umlagerungstheorie aber steht dieser Grundsatz im Wege, und gerade deshalb sieht Vf. sich veranlaßt, gegen die übermäßige Anwendung der Umlagerungstheorie aufzutreten.

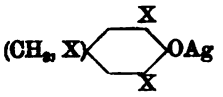
7. Der Zusammenhang von *Leuchtvermögen* mit Prädisposition zu *Chinonbildung* ergibt sich widerspruchslos auch aus der schwachen Luminescenz von Resorcin u. dem starken Leuchten von Hydrochinon. Wenn man aber die Prädisposition des Hydrochinons zu Chinonbildung mit der des besser leuchtenden Hydrochinonäthers vergleichen wollte, so müßte man sie beide als Dämpfe undissoziiert untersuchen u. nicht das Hydrochinon in wss. Lsg. ionisiert. Sicher ist, daß sich Hydrochinon undissoziiert viel schwerer oxydieren läßt, als ionisiert.

8. Schließlich verteidigt Vf. noch seinen auf Fluorescenzerscheinungen gestützten Beweis für die Auffassung des *Succinylobernsteinsäureesters* als Hydrochinondicarbonsäureester. Der Ester muß fluorescieren, nachdem Vf. an Dihydroderivaten der Benzol- u. Pyridinreihe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2944. 2946; C. **1904**. II. 1211) bewiesen hat, daß sie Luminophore sind, wenn sie parallele Doppelbindungen enthalten. Der mit diesem Ester von HANTZSCH verglichene Monochlorhydrochinonäther aber kann gar nicht fluorescieren, weil er zwar einen Luminophor, aber kein Fluorogen enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4547—55. 23/11. [2/11.] 1907.) LEIMBACH.

A. Hantzsch u. Karl Scholtze, *Über farbige und farblose Formen von Silbersalzen der Halogenphenole.* Vorliegende Veröffentlichung ist durch das Erscheinen der Arbeit von TORREY u. HUNTER (S. 24) veranlaßt. Vff. haben im wesentlichen dieselben Resultate erhalten wie TORREY u. HUNTER, darüber hinaus aber noch weitere Beobachtungen gemacht. Die *Ag-Salze der halogenfreien Phenole* sind farblos, aber sehr leicht zersetzlich. Die Beständigkeit wächst mit Einführung und zunehmender Zahl der Halogene, so daß Ag-Salze von *Tri-*, *Tetra-* u. *Pentahalogenphenolen* so beständig wie Ag-Acetat sind. Von einigen entstehen auch farbige, gelbe bis orangerote Salze, bisweilen mit Unterschieden im Wassergehalt. Die farbigen Salze entstehen immer primär durch direkte Fällung der Alkalisalze mit Ag-Nitrat u. sind in feuchtem Zustand labil, gut getrocknet aber völlig beständig. Die farblosen Salze sind stabil, lassen sich aber, wenigstens partiell, dadurch in

farbige Salze verwandeln, daß man sie aus Ammoniak- und Pyridinlsg. durch vorsichtiges Ansäuern wieder ausfällt. Chemische Unterschiede zwischen den beiden „Modifikationen" sind nicht sicher erkannt.

Die Ursache der Körperfarbe bleibt noch unerklärt, vielleicht liegt Polymerie vor; jedenfalls aber ist wahrscheinlich, daß ein Zusammenhang mit der gleichfalls noch unerklärten Erscheinung besteht, daß gerade Ag-Salze farbloser SS. häufig farbig sind. Daß die Existenz und Stabilität der farbigen Modifikationen von konstitutiven Einflüssen abhängig ist, schließen Vff. daraus, daß farbige Salze erst bei den Dihalogen- und Trihalogenphenolen von der nebenstehenden Struktur auftreten, während z. B. 2,4-Dichlor- u. Dibromphenol farblose Salze liefern. Auch die Natur des Halogens ist von großem Einfluß auf die Körperfarbe. Die roten, bromierten Salze sind dunkler als die gelben, chlorierten, von den jodierten aber sind bis jetzt nur farblose Salze bekannt. Beide Modifikationen nebeneinander kommen überhaupt bis jetzt nur bei den Bromphenolsalzen vor.



Experimentelles: 1. *Ag-Salze von Chlorphenolen. Die Ag-Salze der drei Monochlorphenole* farblos, zersetzlich. *Ag-Salz des 2,4-Dichlorphenols* wohl infolge von Verunreinigungen schwach gelbstichig, unbeständig. — *Dichlor-p-kresolsilber*, $AgC_7H_5OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OAg$, intensiv gelb, durch Zers. an Luft und Licht sehr rasch grün. Es enthält dann ca. 25,6 statt 25,0% Cl u. löst sich nicht mehr völlig klar in Ammoniak. *2,4,6-Trichlorphenolsilber*, $C_6H_2Cl_3 \cdot OAg + 1H_2O$, zeisiggelb, sehr beständig. *Tetrachlorphenolsilber* gelb, *Pentachlorphenolsilber*, $C_6Cl_5 \cdot OAg$, reingelb gefällt, beim Trocknen lichtorange. — 2. *Ag-Salze von Bromphenolen. p-Bromphenolsilber* ist farblos und läßt sich in der Dunkelkammer fast analysenrein erhalten; ebenso *2,4-Dibromphenolsilber*. — *2,6-Dibrom-p-kresolsilber* tritt in zwei Modifikationen auf. Das *labile, orangefarbene Salz* erhält man bei raschem Zusammengießen u. Durchschütteln stark abgekühlter, verd. alkoh. Lagg. von 1 Mol. Dibrom-p-kresol in 1 Mol. NaOH und von 1 Mol. Ag-Nitrat. Man setzt dann Eiswasser zu, bis der Nd. körnig geworden ist, filtriert und wäscht auf einem kalten Saugfilter aus und trocknet möglichst rasch auf abgekühlten Tonplatten im Vakuum über P_2O_5. Man erhält das Salz so als orangegelbes, ziemlich lange beständiges Pulver, das sich bei 100° langsam verfärbt u. sich bei 135° zersetzt. In der Regel ist es ein Trihydrat und war nur einmal, bei −6° dargestellt, ein Monohydrat, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OAg + 1H_2O$. Nur durch Anrühren des schwer schmelzbaren, hydratischen Salzes mit W. oder A. war es möglich, es partiell in farbloses, anhydrisches Salz zu verwandeln. Aus dem frisch gefällten, farbigen Salz aber entsteht das *stabile, farblose Salz* sehr leicht, bildet nach dem Trocknen ein reinweißes Pulver und ist stets wasserfrei.

2,4,6-Tribromphenolsilber, $C_6H_2Br_3 \cdot OAg$. Das *primäre, orangerote Salz* ist amorph, ziemlich stabil und stets wasserfrei, das *sekundäre, farblose Salz* wird in mikrokrystallinischen Nädelchen erhalten, wenn man das mit alkoh. Lsg. gefällte, farbige Salz einige Stunden in der Fällungsflüssigkeit stehen läßt. Das aus wss. Lsg. gefällte, farbige Salz ist selbst nach vielen Wochen noch nicht rein weiß. Trocken sind beide Modifikationen unbegrenzt lange haltbar. Ein *farbloses, festes Ammoniakat*, $C_6H_2Br_3 \cdot OAg, 2H_3N$, entsteht aus dem roten und dem farblosen Salz, die man beide zweckmäßig mit Glaspulver verreibt, beim Überleiten von trockenem NH_3-Gas. Beide Ammoniakate verlieren über H_2SO_4 rasch wieder ihr Ammoniak und scheinen identisch. Daß bei gleichmäßiger Methylierung mit Jodmethyl in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur das farblose Salz sofort reines *Tribromanisol*, F. 87°, liefert, das rote aber ein Prod., F. 84°, das erst nach einmaligem Umkrystallisieren bei 87° schmilzt, kann ein zufälliger Unterschied sein. *Tetrabrom-*

phenolsilber, selbst bei —70° aus Tetrabromphenol, F. 120°, dargestellt, stets farblos. Ebenso das *Ag-Salz aus Tetrabrom-p-kresol*, F. 209 und nur, wenn unrein, schwach rotstichig. *Pentabromphenol*, in w. Ammoniak gel., liefert beim Erkalten farblose Nadeln des NH_4-*Salzes*, und dieses in alkoh. Lsg. ein völlig farbloses, sehr stabiles *Ag-Salz*.

3. *Ag-Salze aus Jodphenolen*, ausschließlich farblos. *p-Jodphenolsilber*, noch beständiger als die entsprechende Br-Verb. *Dijod-p-kresol*, durch Jodierung des p-Kresols in ammoniakalischer Lsg. mit 2 Mol. Jod gewonnen, schmilzt bei 61,5°. Das *Ag-Salz* ist sehr beständig, ebenso das *2,4,6-Trijodphenolsilber*, $C_6H_2J_3 \cdot OAg$.

Die *Thalliumsalze* aus *Dibromkresol und Tribromphenol* wurden nur in der farblosen Form erhalten, erst amorph ausfallend, dann in lange Nadeln übergehend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4875—83. 7/12. [21/11.] 1907.) LEIMBACH.

James Walker und **Heather Henderson Beveridge**, *p-Toluidinmonohydrat. p-Toluidin* krystallisiert aus W. oder verd. A. als Monohydrat, $C_7H_9N \cdot H_2O$, F. ca. 41,5°, das der wasserfreien Base sehr ähnlich ist. Es verwittert an der Luft, während umgekehrt die wasserfreie Verb. W. aus feuchter Luft unter B. des Monohydrates aufnimmt. Der Wasserdampfdruck über dem Monohydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr halb so groß wie der des W. Bis zum F. des Hydrates hinauf verbindet sich p-Toluidin bei jeder Temperatur mit W. zum Monohydrat. Die Best. der Hydratationswärme beim Zusammengeben der fein verteilten, wasserfreien Base mit einer gesättigten wss. Lsg. von p-Toluidin ergab ca. 20 Cal. per 1 g Base (nach VAN'T HOFF berechnet 29 Cal.). (Proceedings Chem. Soc. **23**. 236. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1797—1802. November 1907. Dundee. Univ. College.) FRANZ.

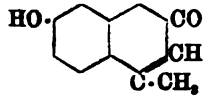
Irma Goldberg, *Über Phenylierung von primären aromatischen Aminen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1691; C. **1906**. II. 40.) Der Inhalt vorliegender Arbeit ist zum größten Teil in dem D. R. P. 187870 (C. **1907**. II. 1465) enthalten. Nachzutragen ist folgendes. — Verfasserin verwahrt sich dagegen, daß sie in der Arbeit von LAUBÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3562; C. **1907**. II. 1417), der die von ihr aufgefundene Rk. zur Darst. von Triphenylaminderivaten (GOLDBERG u. NIMEROVSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2448; C. **1907**. II. 243) auf einen speziellen Fall angewandt hat, nicht zitiert wurde. — An Stelle des fertigen Kupferjodürs oder eines Gemisches von Cu und J ist es geeigneter, ein Gemisch von KJ u. Cu als Katalysator anzuwenden; die Kondensationen verlaufen dann glatter, und die Ausbeuten sind höher; auch ist es zweckmäßig, statt von den freien Aminen, von ihren Acetylderivaten auszugehen.

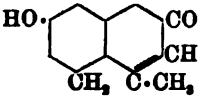
Experimenteller Teil. (Ausgeführt von Frl. C. Sissoew.) *Diphenylamin* aus Acetanilid, Ausbeute 60% der Theorie. — *4-Tolylanilin* (*Phenyl-p-toluidin*), $C_{13}H_{13}N$, mit HNO_2 blaue Färbung, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, entsteht durch Verseifung des aus *Acetyl-p-toluidin* gewonnenen *Acetylphenyl-p-toluidins*, $C_{15}H_{15}ON$; aus A. graue Kryställchen, F. 52°, ll. in A. und Ä. Die schließliche Ausbeute an reiner Base beträgt bei Anwendung von Kupferjodür 33%. — *2,4-Xylylanilin* (*Phenyl-m-xylidin*), $C_{14}H_{15}N$, aus A. etwas rötliche Krystalle, F. 43°, entsteht durch Verseifung des aus *Acetyl-m-xylidin* bei Anwendung von KJ u. Cu als Katalysator in 80% Ausbeute gewonnenen *Acetyl-2,4-xylylanilins*, $C_{16}H_{17}ON$, aus verd. A. farblose Krystalle, F. 115°. — *m-Nitrodiphenylamin* (*Phenyl-m-nitranilin*), $C_{12}H_{10}O_2N_2$. F. 112°, Ausbeute 80% der Theorie; in verd. Mineralsäuren swl., in konz. H_2SO_4-Lsg. fast farblos; auf Zusatz von HNO_2 violett. — *o-Nitrodiphenylamin* (*Phenyl-o-nitranilin*), $C_{12}H_{10}O_2N_2$, aus A. orangegefärbte, rhombische Blättchen; Ausbeute 75—80% der Theorie. — *p-Nitrodiphenylamin* (*Phenyl-p-nitr-*

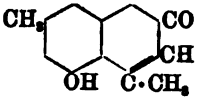
anilin), $C_{12}H_{10}O_2N_2$, aus A. orangerote Blättchen, F. 133°; in verd. Mineralsäuren fast unl.; in kons. H_2SO_4 mit violetter Farbe; mit HNO_3 färbt sich das Prod. zuerst blau, dann grün; mit wss. NaOH erhält man scharlachrote Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4541—46. 23/11. [4/11.] 1907. Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochsch.) BUSCH.

John Norman Collie u. Edwin Rodney Chrystall, *Die Bildung von Orcinderivaten aus Natriumacetessigester durch Einwirkung von Hitze.* Erhitzt man 78 g Acetessigester mit Natriumäthylat (aus 4,6 g Na u. 50 ccm A.) in einem Destillierkolben, so gehen Essigester und A. über, während ein orange gefärbter, zäher Rückstand im Kolben bleibt, der nach dem Abkühlen mit HCl eine krystallinische Substanz neben einem Öl liefert. Von dem festen Körper werden 7—8 g erhalten; er bildet farblose Nadeln aus Bzl., F. 168—169°, von der Zus. $C_{16}H_{16}O_6$; er ist l. in Alkali mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen schwächer wird; nun fällt aus dieser Lsg. durch eine S. eine gelbe, amorphe Substanz von hohem Mol.-Gew., welche durch sehr schwaches Alkali purpur gefärbt wird; überschüssiges Alkali oder SS. heben die Farbe wieder auf. NH_3 oder Essigsäureanhydrid verändern $C_{16}H_{16}O_6$ nicht, ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure reagiert sehr lebhaft, ohne daß ein Nitroprod. erhalten werden kann. Brom in Eg. erzeugt die *Verb.* $C_{16}H_{16}O_6Br_2$; gelbe Krystalle aus A. + etwas HCl, F. 182,5°; wird beim Kochen mit A. zers. unter Abspaltung von Brom. Beim Kochen von $C_{16}H_{16}O_6$ mit Barytwasser entstehen A., Bariumacetat u. -carbonat; die Menge des letzteren entspricht $2CO_2$ auf $C_{16}H_{16}O_6$. 93%ig. H_2SO_4 löst mit tief oranger Farbe, welche beim Erhitzen wieder verschwindet; bei 130° beginnt eine CO_2-Entw., welche bei 140° sehr lebhaft wird; die abgespaltene Kohlensäure entspricht $1CO_2$ auf $C_{16}H_{16}O_6$. Gießt man diese schwefelsaure Lsg. in W., so scheidet sich eine feste Substanz ab, welche farblose Nadeln aus A., F. 250°, bildet, die Zus. $C_{11}H_{10}O_3 \cdot H_2O$ hat und identisch ist mit dem *Dimethylumbelliferon*, das PECHMANN und COHEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2188) durch Kondensation von Orcin und Acetessigester erhielten.

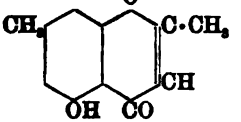
PECHMANN und COHEN haben dem Dimethylumbelliferon in Analogie mit der sicher bewiesenen Konstitution des entsprechenden Resorcinderivats (I.) die Formel II. gegeben. Neben dieser sind aber noch zwei weitere Formeln möglich, von denen aber IV. ausscheidet, da man beim Kochen mit Barytwasser das *Bariumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba$, erhält, das aus einem Pyron kaum zu erwarten ist. Für die Auswahl zwischen II. und III. kann ein sicherer Beweis nicht erbracht werden.

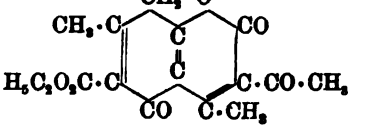
I. 

II. 

III. 

Da aber I. mit H_2SO_4 eine blau fluorescierende Lsg. und mit NaOH eine schwach gelbliche, blau fluorescierende Lsg. gibt, das Dimethylumbelliferon indessen ohne Fluorescenz l. ist und eine intensiv gelbe alkal. Lsg. liefert, so wäre III. ein gewisser Vorrang einzuräumen. Aus dieser Formel ließe sich unter Berücksichtigung der angeführten Rkk. für $C_{16}H_{16}O_6$ die Formel V. ableiten.

IV. 

V. 

Dimethylumbelliferon wird weder beim Kochen mit Natriumäthylat oder Alkalien,

noch beim Schmelzen mit Kalium bei 180—200° verändert. Die Oxydation mit Permanganat liefert nur Oxalsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Acetat*, $C_{13}H_{12}O_4 = C_{11}H_9O_3(C_2H_3O)$, Krystalle aus A., F. 198°. Methylsulfat erzeugt den *Methyläther*, $C_{11}H_9O_3 \cdot CH_3$, weiße Nadeln, F. 146°, welcher erst nach langem Kochen von NaOH gel. wird; 93%ig. H_2SO_4 spaltet in der Hitze die Methylgruppe ab. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 231—32. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1802—6. Nov. 1907. London. Univ. College. Organ.-chem. Lab.)

FRANZ.

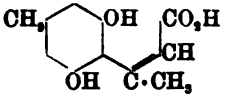
John Norman Collie, *Derivate der multiplen Ketengruppe*. Die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot$, welche Ketengruppe genannt werden soll, erteilt solchen Körpern, die sie mehrfach enthalten, einen sehr hohen Grad von Reaktionsfähigkeit, so daß alle Formen chemischer Umsetzung, wie Anlagerung u. Abspaltung von W., Oxydation und Reduktion, Polymerisation und Kondensation vielfach schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten. Die Prodd. dieser Umwandlungen sind nun aber häufig nahe verwandt mit Gruppen von Verbb., die im Pflanzenreich weit verbreitet sind, wonach der Schluß zulässig erscheint, daß unter allen Laboratoriumsrkk. die der multiplen Ketenderivate unter Bedingungen verlaufen, die den Lebensbedingungen der Pflanzen am nächsten stehen, schon insofern, als diese von engen Temperaturgrenzen abhängig sind. Eine weitere Analogie kann auch darin gefunden werden, daß die Pflanzen unter dem Einfluß von Licht und Protoplasma zunächst hochmolekulare Verbb. bilden, durch deren Abbau die einfacheren Stoffe entstehen, und daß ebenso die Kondensationsprodd. der multiplen Ketenderivate leicht abgebaut werden können. Der Einw. des Lichtes würde beim Laboratoriumsvers. die der stillen elektrischen Entladung entsprechen (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1548; C. **1905**. II. 1663).

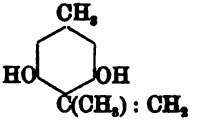
Die Mannigfaltigkeit der Veränderungen dieser Verbb. wird am Beispiel der Tetraacetsäure, $H(CH_2CO)_4OH$, in den Übergängen in Dehydracetsäure und Diacetylaceton und über letzteres hinaus, in Dimethylpyron, Orcin, Lutidon, in Naphthalin- und Isochinolinderivate gezeigt. Die B. von Orcin aus Diacetylaceton in Ggw. starker Basen oder die von Pyron in Ggw. von SS. könnte so erklärt werden, daß Säuren die B. des Systems I., Basen die des Systems II. begünstigen. Einen

I. $CH_3 \cdot C(OH)=CH \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot CH_3$ II. $CH_3 \cdot C(OH):CH \cdot C(OH):CH \cdot C(OH):CH_2$

gleichen Unterschied weist die Dehydracetsäure (Journ. Chem. Soc. London **91**. 787; C. **1907**. II. 38) auf, da sie mit Schwefelsäure eine Pyroncarbonsäure, mit Alkali eine isomere Orcincarbonsäure liefert. Die Hauptwrkg. der hydrolysierenden Agenzien besteht aber im Abbau: so zerlegt starkes, wss. Alkali Dehydracetsäure, Diacetylaceton u. Dimethylpyron in Essigsäure und Aceton; bei der Hydrolyse mit Schwefelsäuren verschiedener Konzentration erhält man aus Dehydracetsäure Triacetsäurelacton und Acetylaceton als Zwischenprodd. Bemerkenswert ist ferner die Leichtigkeit, mit welcher aus diesen Verbb. Kohlendioxyd abgespalten wird. Hierher gehört auch der Übergang der aus Acetessigester entstehenden Verb. $C_{16}H_{16}O_6$ (vgl. vorsteh. Ref.) in Dimethylumbelliferon.

Die für sich farblose *Verb.* $C_{16}H_{16}O_6$ gibt mit Alkali eine gelbe Verb., welche beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wieder fast farblos wird; säuert man nun die Lsg. an u. extrahiert mit Ä., so erhält man die freie Säure (I.), welche beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung in eine nach Thymol riechende Substanz (II.) übergeht,

I. 

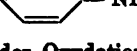
II. 

und welche bei der Reduktion mit Phosphor u. Jod geringe Mengen Cymol liefert.

Läßt man diese S. in schwach alkal. Lsg. an der Luft stehen, so färbt sie sich unter Sauerstoffaufnahme dunkelrot; wobei ein dem Brasilin ähnlicher Farbstoff entsteht, der der sauer gemachten Lsg. durch Ä. entzogen werden kann; er bildet ein gelbrotes Pulver von der Zus. $C_{22}H_{22}O_{11}$, l. in W. mit gelber Farbe, welche durch Alkali sofort in Cherryrot übergeht; Zinkstaub entfärbt die alkal. Lsg., die ihre Farbe beim Schütteln mit Luft wieder gewinnt. Der Farbstoff färbt Seide und Baumwolle nur nach dem Beizen.

Schließlich kann auch eine einfache Beziehung zwischen den multiplen Ketenverbb. und den Zuckern gefunden werden, indem letztere durch Addition von W. an die Enolformen der ersteren aus diesen hervorgehen können; so kann auch aus Pyron eine Pentose abgeleitet werden. Da aber die multiplen Ketenderivate in verschiedener Richtung enolisieren können, so kann die Anlagerung von W. auch zu einer Anhäufung von Sauerstoff auf der einen Seite des Moleküls führen, was die Abspaltung von Kohlendioxyd veranlassen würde, während die andere Seite der Kohlenstoffkette KW-stoffcharakter annehmen und den Hauptbestandteil der Fettsäuren hergeben würde. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 230—31. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1806—13. Nov. 1907. London. Univ.-College. Org.-chem. Lab.) FRANZ.

W. Borsche, *Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen. (IV. Abhandlung.) Über die Kondensation von Nitroderivaten des Phenylhydrazins mit Chinonen und Chinonoximen der Benzolreihe.* (Fortsetzung von BORSCHE, LIEBIGs Ann. **343**. 176; C. **1906**. I. 836.) Die von ZINCKE aufgefundene Methode zur Darst. von p-Oxyazoverbb. der Naphthalinreihe aus α-Naphthochinonen und primären aromatischen Hydrazinen hat sich bisher noch nicht auf die p-Chinone der Benzolreihe übertragen lassen. Da nun Vf. früher gefunden hat, daß sich ganz allgemein primäre Hydrazine mit Chinonen zu Oxyazoverbb. vereinigen lassen, wenn das Hydrazinwasserstoffatom durch einen Säurerest, also einen negativen Substituenten ersetzt ist, versuchte Vf. mit Erfolg, das Phenylhydrazin dadurch in gewünschter Weise reaktionsfähig zu machen, daß er den negativen Charakter des Phenylrestes durch Einführung negativer Substituenten steigerte. Es gelang in der Tat, auch die Chinone der Benzolreihe mit Nitroderivaten des Phenylhydrazins zu p-Oxyazoverbb. zu vereinigen, doch zeigte sich, daß die Stellung der Nitrogruppen von wesentlichem Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist. o-Nitrophenylhydrazin läßt sich leicht mit Chinonen u. deren Monoximen kombinieren, p-Nitrophenylhydrazin reagiert nur mit den Oximen einigermaßen glatt, m-Nitrophenylhydrazin reagiert überhaupt nicht in gewünschter Weise, sondern wird oxydiert. Noch sehr viel glatter als o-Nitrophenylhydrazin verläuft die Kondensation mit 2·4-Dinitrophenylhydrazin, während merkwürdigerweise 2·4·6-Trinitrophenylhydrazin nicht reagierte. Die Kondensationsprodd. der Chinone mit o-Nitrophenylhydrazin sind identisch mit den Verbb. aus diazotiertem o-Nitroanilin mit den Phenolen und sind demnach als p-Oxyazoverbb. (z. B. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$), nicht als Chinonhydrazone, aufzufassen. Für die Prodd. aus den Chinonoximen scheint dagegen die Chinonoximhydrazonkonstitution (I) zuzutreffen, da sie weder die Eigenschaften von β-Phenylhydroxylaminen zeigen

I. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N$= =$NOH$ II. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N$=$N$—  —$NHOH$.

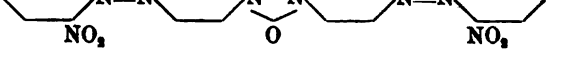
(vgl. II.), noch sich gut zu Azoxyverbb. oxydieren lassen, bei der Oxydation dagegen wie die Chinonmonoxime selbst leicht in Nitroazokörper übergehen.

Experimenteller Teil. I. Oxyazoverbb. *2'-Nitrobenzolazo-4-oxybenzol*, $(NO_2)^2C_6H_4N : NC_6H_4(OH)^4$. Aus 1,8 g o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in 20 ccm

W. + wenig HCl beim Schütteln mit einer Lsg. von 1 g Chinon in 20 ccm A. unter Eiskühlung. Dunkelrote Nädelchen aus verd. Methylalkohol. F. 162—163°. Identisch mit einem Vergleichspräparat aus Phenol und o-Nitrodiazobenzol. Bei der Darst. dieses Vergleichspräparates entstand als Nebenprod. das in A. fast unl. *1,3-Di(-o-nitrobenzolazo-)4-oxybenzol*, $C_{18}H_{12}O_5N_6$ = $C_6H_3(N{=}NC_6H_4\cdot NO_2)_2^{1,3}(OH)^4$. Dunkelbraune Nädelchen aus Eg. F. 203°. *2'-Nitrobenzolazo-3-methyl-4-oxybenzol*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $(NO_2)^2C_6H_4\cdot N{=}N\cdot C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4$. Aus 1,2 g Toluchinon u. 1,8 g o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat wie oben. Orangerote Krystallwarzen aus Bzl. oder verd. Methylalkohol. F. 111—112°. Ein damit identisches Prod. wurde erhalten aus 5 g o-Nitroanilin durch Diazotierung u. Kuppelung mit 3,6 g o-Kresol in 50 ccm A. beim Versetzen mit 25 g Natriumacetat in W. Hierbei entstand als Nebenprod. *Di-(o-nitrobenzolazo-)o-Kresol*. Dunkelbraune Nädelchen aus sd. Eg., wl. in Eg. F. 258—260°. *2'-Nitrobenzolazo-2-methyl-5-isopropyl-4-oxybenzol*, $C_{16}H_{17}O_3N_3$ = $(NO_2)^2C_6H_4\cdot N{=}NC_6H_2(CH_3)^2(OH)^4(C_3H_7)^5$. Aus 1,6 g Thymochinon in 50 ccm A. mit 1,8 g salzsaurem o-Nitrophenylhydrazin in 25 ccm W. Rote Nädelchen aus Methylalkohol. F. 145°. Entsteht auch aus 5 g Thymol in 75 ccm A. mit der äquivalenten Menge o-Nitrophenyldiazoniumchlorid in 50 ccm W. Auch hier entsteht als Nebenprod. eine *Disazoverb.* Schwarzbraune Nädelchen aus Eg. Zers. sich bei 179—180°. Aus Benzochinon und p-Nitrophenylhydrazin ließ sich kein Azophenol erhalten.

2,4-Dinitrophenylhydrazin. 6,5 g Hydrazinsulfat werden mit 25 ccm 20%iger Kalilauge gekocht, nach dem Erkalten mit 50 ccm A. versetzt u. mit der filtrierten Lsg. 5 g Dinitrochlorbenzol erhitzt. *2',4'-Dinitrobenzolazo-4-oxybenzol*, $C_{12}H_8O_5N_4$ = $(NO_2)_2^{2,4}C_6H_3N{=}NC_6H_4(OH)^4$. Aus 1 g Dinitrophenylhydrazin mit der berechneten Menge Salzsäure in 60 ccm sd. A. und 0,5 g Chinon in 10 ccm h. A. Braune Nadeln aus A. + W. F. 185—186°, sll. in A., ll. in Alkalien mit blaustichig roter Farbe. *2',4'-Dinitrobenzolazo-3-methyl-4-oxybenzol*, $C_{13}H_{10}O_5N_4$ = $(NO_2)_2^{2,4}C_6H_3\cdot N{=}NC_6H_2(CH_3)^3(OH)^4$. Entsteht analog aus 1,2 g Toluchinon und 2 g Dinitrophenylhydrazin. Orangefarbiges Pulver aus verd. A. F. 127—128°, nach vorheriger Sinterung, ll. in Alkali mit purpurroter Farbe. *2',4'-Dinitrobenzolazo-2-methyl-5-isopropyl-4-oxybenzol*, $C_{16}H_{16}O_5N_4$ = $(NO_2)_2^{2,4}C_6H_3N{=}NC_6H_2(CH_3)^2(OH)^4(C_3H_7)^5$. Aus äquimolekularen Mengen Dinitrophenylhydrazin u. Thymochinon. Dunkelrote flache Nadeln aus A. F. 179—180°, l. in Natronlauge mit violettblauer Farbe.

II. Chinonoximnitrophenylhydrazone. *Chinonoxim-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{10}O_3N_4$ = $(NO_2)^2C_6H_4\cdot NH\cdot N{=}C_6H_4{=}NOH$. Aus 3,8 g o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in 50 ccm W. mit 2,5 g Chinonoxim in 25 ccm A. unter Kühlung. Dunkelrote Nädelchen aus A., unl. in W., wl. in Ä. u. Bzl., sll. in A. u. Eg. Verändert sich beim längerem Erhitzen mit A. oder leichter mit Eg. unter B. von Di-(o-nitrobenzolazo-)azoxybenzol (siehe unten). Rotbraun löslich in Natronlauge unter Veränderung. Unverändert l. in rauchender Salzsäure oder kons. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. *Benzoylchinonoxim-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{14}O_4N_4$ = $(NO_2)^2C_6H_4\cdot NH\cdot N{=}C_6H_4{=}NOCO\cdot C_6H_5$. Aus 0,7 g Benzoylchinonoxim in 35 ccm h. A. mit 0,5 g o-Nitrophenylhydrazin in verd. Salzsäure. Zinnoberroter Nd., unl. in den üblichen Lösungsmitteln. F. über 300°. *4,4'-Di-(o-nitrobenzolazo-)azoxybenzol*, $C_{24}H_{16}O_5N_8$ (III.). Aus Chinonoxim-o-nitrophenylhydrazon beim Lösen in sd. Eg.

III. 

Dunkelgelbe Nädelchen, unl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Alkali. F. 258° unter Zers. nach vorheriger Dunkelfärbung. *2',4'-Dinitroazobenzol*, $C_{12}H_8O_4N_4$ = $(NO_2)^2C_6H_4N{=}NC_6H_4(NO_2)^4$. Aus 1 g Chinonoxim-o-nitrophenylhydr-

azon beim Eintragen in 20 ccm Eg. + 5 ccm HNO_3 (D. 1,4) u. Erhitzen. Orangerote Nadeln oder Blättchen aus A. F. 131—132°. Entsteht auch in alkal. Lsg. mit H_2O_2. *Toluchinon-2-oxim-5-(o-nitrophenyl)hydrazon*, $C_{13}H_{11}O_3N_4 = (NO_2)^2C_6H_4 \cdot NH \cdot N{=}C_6H_2(CH_3){=}NOH$. Aus Nitroso-m-kresol mit der äquivalenten Menge o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat. Rotes Pulver, swl. in A., Bzl., Eg. Liefert beim Kochen mit Eg. u. etwas konz. HNO_3 anscheinend *3-Methyl-2',4-dinitroazobenzol*, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N{=}NC_6H_2(CH_3)^3(NO_2)^4$. Dunkelgelbe Blättchen aus A. F. 128°. *Thymochinon-2-oxim-5-(o-nitrophenyl-)hydrazon*, $C_{16}H_{15}O_3N_4 = (NO_2)^2C_6H_4NH \cdot N{=}C_6H_2(CH_3)^3(C_3H_7)^6{=}NOH$. Aus 0,5 g Nitrosothymol in 20 ccm A. und 0,5 g o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in 10 ccm W. beim Erwärmen. Dunkelrote Nädelchen mit grünem Oberflächenschimmer. F. 218—220° unter Schäumen.

Chinonoxim reagiert mit p-Nitrophenylhydrazin offenbar ebenso wie mit o-Nitrophenylhydrazin, doch wurde die anscheinend sehr empfindliche Verb. nicht rein dargestellt. *Benzoylchinonoxim-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{14}O_4N_4 = (NO_2)^4 \cdot C_6H_4NH \cdot N{=}C_6H_4{=}NOCO \cdot C_6H_5$. Aus äquimolekularen Mengen Benzoylchinonoxim und p-Nitrophenylhydrazin. Rotbraune Blättchen, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. über 260°. *Chinonoxim-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_9O_5N_5 = (NO_2)_2^{2,4}C_6H_3NH \cdot N{=}C_6H_4{=}NOH$. Aus 2 g Dinitrophenylhydrazin in 120 ccm A. mit der berechneten Menge HCl und 1,25 g Chinonoxim in h. A. Dunkelrotes Krystallpulver. F. 214—215°, l. in sd. Eg., l. mit rotstichig blauer Farbe in verd. NaOH. Liefert beim Kochen mit Eg.-HNO_3 *2,4,4'-Trinitroazobenzol*. *Toluchinon-2-oxim-5-(2,4-Dinitrophenyl-)hydrazon*, $C_{13}H_{11}O_5N_5 = (NO_2)_2^{2,4}C_6H_3NH \cdot N{=}C_6H_3(CH_3){=}NOH$. Aus Nitroso-m-kresol und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in analoger Weise. Blaurotes Krystallpulver, swl. in Chlf. und Eg., ll. in Alkali. Zers. sich bei 222—223°. Liefert mit Eg.-HNO_3 in der Wärme *3-Methyl-4,2',4'-trinitroazobenzol*, $(NO_2)_2^{2,4}C_6H_3N{=}NC_6H_2(CH_3)^3(NO_2)^4$. Rotbraune Nädelchen aus Aceton. F. 164—165°, wl. in A. *Thymochinon-2-oxim-5-(2,4-Dinitrophenyl-)hydrazon*, $C_{16}H_{16}O_5N_5 = (NO_2)_2^{2,4}C_6H_3NH \cdot N{=}C_6H_2(CH_3)(C_3H_7){=}NOH$. Aus Nitrosothymol u. Dinitrophenylhydrazin beim Erwärmen. Dunkelrote Nädelchen, unl. in A. u. Ä., wl. in Chlf. u. Eg. Zers. sich bei 249—250°. *3-Methyl-6-isopropyl-4,2',4'-trinitroazobenzol*, $C_{16}H_{15}O_6N_5 = (NO_2)_2^{2,4}C_6H_2N{=}NC_6H_2(CH_3)^3(NO_2)^4(C_3H_7)^6$. Beim Aufkochen von 1 g Thymochinonoximdinitrophenylhydrazon mit 28 ccm Eg. u. 2 ccm HNO_3 (D. 1,4). Rote Nadeln aus Aceton, l. in Chlf, wl. in A. F. 198°. (LIEBIGs Ann. **357**. 171—91. 21/11. [23/8.] 1907. Göttingen. Allgemein. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

P. Van Romburgh, *Über das Lupeol.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3442; C. **1904**. II. 1307.) Durch die Publikation von JUNGFLEISCH und LEROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1435; C. **1907**. II. 810) veranlaßt, hat Vf. seine früheren Verss. wiederholt und Lupeol (aus Bresk) mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat erhitzt. Hierbei erhielt er wiederum Lupeolacetat vom F. 212—213°. Dieses verschiedene Verhalten des Lupeols aus Bresk und desjenigen aus Palaquium Treubii veranlaßte den Vf., den Einfluß der Hitze auf das Lupeol aus Bresk zu studieren, wobei er feststellte, daß auch bei 190° eine Abspaltung von W. nicht stattfindet. Zur Erklärung der eigenartigen Erscheinungen, welche das Lupeol beim Schmelzen zeigt, nimmt Vf. an, daß letzteres sich in der Hitze in eine andere Modifikation verwandelt, eine Annahme, die durch die Unterss. von JAEGER ihre Bestätigung fand. Die beiden heteromorphen Modifikationen dürften sich im Zustande der Enantiotropie befinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 926—29. [25/11.* 1907.])

DÜSTERBEHN.

Alex. Mc Kenzie u. Hermann August Müller, *Racemisierung durch Alkali, das zur Spaltung der r-Mandelsäure in ihre optisch aktiven Isomeren angewendet wird.* Bei der fraktionierten Verseifung des l-Menthyl-r-mandelsäureesters wurde

gelegentlich an Stelle des zu erwartenden Gemisches von r- u. d-Mandelsäure ein linksdrehendes Prod. erhalten, dessen B. bereits früher auf Racemisierung des primär gebildeten, rechtsdrehenden zurückgeführt wurde (vgl. Mc Kenzie, Thompson, Journ. Chem. Soc. London **91**. 789; C. **1907**. II. 238). In vorliegender Unters. wird nun gezeigt, daß neben der fraktionierten Hydrolyse stets Racemisierung des zunächst gebildeten aktiven Salzes eintritt. Ist nun das einwirkende Alkali sehr verd., so tritt die Racemisierung gegen die Hydrolyse stark zurück, und das entstehende Salzgemisch ist in Übereinstimmung mit der größeren Verseifungsgeschwindigkeit des l-Menthyl-d-mandelsäureesters rechtsdrehend. Dagegen wird bei konz. Alkali das d-mandelsaure Salz racemisiert, während das noch vorhandene Estergemisch allmählich reicher an l-Menthyl-l-mandelsäureester wird, so daß schließlich, wenn bei weiter fortgeschrittener Rk. die Konzentration des Alkalis für eine völlige Racemisierung zu gering geworden ist, l-mandelsaures Salz im Überschuß vorhanden sein kann. Ähnliche Resultate werden mit l-Bornyl-r-mandelsäureester erhalten, der bisher allgemein bei der unvollständigen Verseifung mit alkoh. KOH in anormaler Weise linksdrehendes Kaliumsalz lieferte.

Experimentelles. Erhitzt man 145 g *l-Menthyl-r-mandelsäureester* auf einem Wasserbade zum Schmelzen, fügt 46,3 ccm einer w., alkoh. Lsg. von KOH (1 ccm = 0,45 KOH) hinzu, schüttelt das Gemisch kräftig durch, erhitzt 5 Stdn. lang unter Rückfluß auf 100° und nach 24 Stdn. weitere 2 Stdn., so erhält man nach dem Abdestillieren des A., Zusatz von W. und Abtreiben der unveränderten Ester und des Menthols eine Kaliumsalzlsg., aus welcher nach dem Ansäuern mit Mineralsäure mittels Ä. ein Gemisch von r- und *l-Mandelsäure* isoliert werden kann. Letztere kann nach Mc Kenzie und Marckwald durch fraktionierte Krystallisation der freien SS., dann der Mg-Salze und schließlich der Cd-Salze in reinem Zustande isoliert werden. Aus dem unverändert gebliebenen Estergemisch kann man durch vollständige Verseifung je nach den Reaktionsbedingungen fast inaktive bis relativ stark linksdrehende Kaliumsalze gewinnen. Aus diesen Verss. ergibt sich, daß neben der Konzentration des Alkalis auch höhere Temperatur u. längeres Erwärmen die Racemisierung fördern. Zur Gewinnung von *d-Mandelsäure* löst man dieselbe Menge Ester in 1500 ccm A. und setzt 20,8 g KOH, in 500 ccm A. gel., tropfenweise im Laufe von 5 Stdn. unter beständigem Umrühren hinzu; nach 48 Stdn. ist die Mischung neutral u. wird dann in der eben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das unverändert gebliebene Estergemisch verhält sich wie im ersten Fall. — Die normale fraktionierte Verseifung des *l-Bornyl-r-mandelsäureesters* gelingt, wenn man 30 g Ester in 1000 ccm A. löst und die Hälfte des zur Hydrolyse nötigen KOH in 200 ccm A. im Laufe 1 Stde. unter Umrühren hinzufügt; nach 4-stdg. Stehen ist die Lsg. neutral u. liefert beim Aufarbeiten ein rechtsdrehendes Gemisch, während die unverändert gebliebenen Ester unter denselben Bedingungen ein stärker linksdrehendes liefern. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 234. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1814—20. November 1907. London, E. C. Birkbeck College.)

Franz.

Arthur Richard Smith u. **Jocelyn Field Thorpe**, *α-Cyan-γ-phenylacetessigsäureäthylester*. Im Gegensatz zum *β*-Imino-*α*-cyan-*γ*-phenylbuttersäureäthylester (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1906; C. **1907**. I. 728) läßt sich das entspr. Keton, der *α*-Cyan-*γ*-phenylacetessigsäureester, durch konz. H_2SO_4 nicht zu einem Naphthalinderivat kondensieren. Es entstehen vielmehr Substanzen, welche denen ähnlich sind, die in großer Menge als Nebenprodd. bei der Umwandlung von *β*-Imino-*α*-cyan-*γ*-o- u. p-tolylbuttersäureester in Naphthalinderivate erhalten werden (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1687; C. **1907**. II. 2053) u. über die später zusammen berichtet wird. Zur Darst. des *α-Cyan-γ-phenylacetessigsäureäthylesters* fügt man, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2\cdot COCl + 2\,CN\cdot CHNa\cdot CO_2C_2H_5 = C_6H_5CH_2CO\cdot CNa(CN)\cdot CO_2C_2H_5 + CN\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 + NaCl$$

zu 2 Mol. trockenen Natriumcyanessigester, in Ä. suspendiert, 1 Mol. Phenylacetylchlorid, schüttelt nach 1 Stde. mit W. und trennt die äth. Schicht ab. Das W. löst die beständige Na-Verb. des Kondensationsprod., das durch HCl als schweres Öl abgeschieden wird; man nimmt mit Ä. auf, trocknet u. destilliert im Vakuum: $C_{12}H_{12}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2C_2H_5$ bildet farblose Prismen aus A., F. 26°, Kp_{20}. 178°; gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. eine tiefrote Färbung, ist stark sauer, zers. Carbonate u. liefert Salze, die aus W. umkrystallisiert werden können. Das Na- u. K-Salz scheiden sich aus W. durch überschüssiges Alkali oder Alkalicarbonat ölig aus; das NH_4-Salz, $NH_4\cdot C_{12}H_{12}O_3N\cdot H_2O$, erhält man aus 20 g des Esters, in 150 ccm W. von 50° suspendiert, und einem Überschuß an NH_3 beim Abkühlen in Nadeln, welche bei 100° neben dem W. auch NH_3 verlieren; das Ag-Salz, $Ag\cdot C_{12}H_{12}O_3N$, ist ein weißer Nd. — *α-Cyan-γ-phenylacetoacetanilid*, $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus dem Ester bei kurzem Erhitzen mit überschüssigem Anilin, farblose Nadeln aus A., F. 145°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine tiefrote Färbung; l. in wss. Alkali; verd. H_2SO_4 spaltet in Anilin, Malonsäure und Phenylessigsäure. — *4-Cyan-1-phenyl-3-benzylpyrasolon*, $C_{17}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CN\\ N : C\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$, entsteht beim Kochen des Esters mit Phenylhydrazin in Eg., farblose Tafeln aus A., F. 173°.

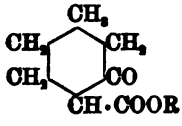
Erhitzt man das oben erwähnte NH_4-Salz bei 29 mm schnell auf 150°, bis die Gasentw. aufhört, so erhält man einen erstarrenden Rückstand, der nach dem Aufstreichen auf Ton durch verd. wss. Na_2CO_3 in zwei Teile zerlegt wird; der unl. Teil ist *Phenylacetamid*, C_8H_9ON, Tafeln aus W., F. 155°, da bei der Hydrolyse mit wss. KOH Phenylessigsäure entsteht. Aus der Sodalsg. fällt eine S. eine *Verb.* $C_{11}H_{10}O_3N_2$, Blättchen aus A., F. 167°, welche ihrer Zus. nach *α-Cyan-γ-phenylacetoacetamid* sein kann, wenngleich die Hydrolyse zu Phenylessigsäure und Malonsäure verhältnismäßig schwer erfolgt; $FeCl_3$ färbt tiefrot.

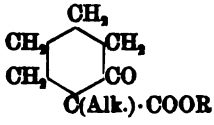
Während die Na-Verb. des α-Cyan-γ-phenylacetessigsäureäthylesters nicht mit Alkyljodiden reagiert, kann die Ag-Verb. in trockenem Ä. mit C_2H_5J zu einem Äthylderivat umgesetzt werden, das nun trotz des konstanten Kp. ein Gemisch der beiden Isomeren: *α-Cyan-γ-phenyl-α-äthylacetessigsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO_2C_2H_5$, u. *α-Cyan-β-äthoxy-γ-phenylcrotonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OC_2H_5) : C(CN)\cdot CO_2C_2H_5$, ist. Das bei Kp_{20}. 191° sd. Gemisch krystallisiert nicht; aber bei einem Vers. über die Einw. von Br in Chlf. auf das Gemisch wurde, nachdem festgestellt war, daß nur wenig Halogen addiert war, beim Eindampfen ein erstarrender Rückstand erhalten. Eine Probe desselben, in das Estergemisch eingetragen, brachte dasselbe nach langem Stehen im Eisschrank zum großen Teil zur Krystallisation. Diese Krystalle wurden mittels Ton vom Öl getrennt und als farblose Prismen aus PAe. + wenig Bzl., F. 66°, rein erhalten. Erwärmt man diesen Ester mit verd. wss. KOH, so geht er schnell in Lsg.; in diesem Moment wird durch Zusatz von S. α-Cyan-γ-phenylacetessigester abgespalten; bei längerem Erhitzen erhält man NH_3, Phenylessigsäure u. Malonsäure, so daß also der *α-Cyan-β-äthoxy-γ-phenylcrotonsäureäthylester*, $C_{15}H_{17}O_3N$, vorliegt. — *α-Cyan-β-äthoxy-γ-phenylcrotonanilid*, $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OC_2H_5) : C(CN)\cdot CO\cdot NHC_6H_5$, beim Kochen des Esters mit überschüssigem Anilin erhalten, farblose, rhombische Prismen aus A., F. 85°. — Das vom Ton aufgenommene Öl wird mit Ä. herausgelöst; der *α-Cyan-α-äthyl-γ-phenylacetessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{17}O_3N$, ist ein zähes, farbloses Öl, Kp_{20}. 190—191°, das bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH in NH_3, Phenylessigsäure u. Äthylmalonsäure zerfällt. — *α-Cyan-α-äthyl-γ-phenylacetoacet-*

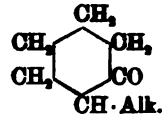
anilid, $C_{19}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, farblose Nadeln aus A., F. 129°. — *4-Cyan-1-phenyl-3-benzyläthylpyrasolon*, $C_{19}H_{17}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot N<^{CO \cdot C(C_2H_5)CN}_{N : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$, aus dem Ester u. Phenylhydrazin beim Erhitzen in Eg., farblose Nadeln aus A., F. 167°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 249. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1899—1907. Nov. 1907. Manchester. Univ.) FRANZ.

Luigi Mascarelli u. **Ugo Pestalozza**, *Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden hexahydrierten Verbindungen.* Untersucht wurde das Verhalten von *Cyclohexan*, C_6H_{12}, in *Bensol* und umgekehrt, *Hexahydro-p-xylol*, C_8H_{16}, in *p-Xylol*, C_8H_{10}, *Hexahydronaphthalin*, $C_{10}H_{14}$, in *Naphthalin*, $C_{10}H_8$, *Cyclohexanol*, $C_6H_{12}O$, in *Phenol*, C_6H_6O, *Hexahydro-o-kresol*, $C_7H_{14}O$, in *o-Kresol*, C_7H_8O, *Hexahydro-p-kresol*, $C_7H_{14}O$, in *p-Kresol*, C_7H_8O, u. *Hexahydrobensoesäure*, $C_7H_{12}O_2$, in *Bensoesäure*, $C_7H_6O_2$. Wenn die hexahydrierte Verb. in dem entsprechenden aromatischen Körper gel. wurde, ließ sich irgend eine kryoskopische Anomalie nie beobachten. Nur in dem umgekehrten Falle, wenn der aromatische Körper in dem entsprechenden hexahydrierten gel. wurde — dieser Falle ließ sich allerdings nur bei Bzl. in Cyclohexan anwenden — trat eine deutliche kryoskopische Anomalie infolge von B. von Mischkrystallen zwischen den beiden Substanzen ein. Cyclohexanol eignet sich nicht, ebensowenig wie Fettalkohole, als kryoskopisches Lösungsmittel. — Zu den Verss. diente der übliche BECKMANNsche App., die aus dem Handel bezogenen Präparate wurden noch durch Dest., bezw. Krystallisation gereinigt. Aus Beetst. mit Diphenyl, Naphthalin und Dibenzyl ergibt sich für *o-Kresol* k zu 56,2. Wegen den Beetst. selbst, die bis auf den Fall Bzl. in Cyclohexan durchweg n. Werte ergaben, sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 567—75. 20/10. 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur Kötz, *Synthesen mit Carbonestern cyclischer Ketone.* (7. Abhandlung.) *Über den Einfluß der Alkylgruppen bei dem Auf- und Abbau von Alkyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureestern-1.* (Vgl. LIEBIGs Ann. **350**. 213; C. **1907**. I. 248.) Bei den cyclischen β-Ketoncarbonsäureestern (I.) haben sich sowohl bei der Einführung von Alkylgruppen für das reaktionsfähige Wasserstoffatom zwischen Carbonyl- u. Carboxäthylgruppe, als auch bei dem Abbau der so alkylierten Verbb. (II.) zu cyclischen Ketonen (III.) und zu Estern zweibasischer Säuren (IV.) gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben, über die in dieser Arbeit berichtet wird.

I. 

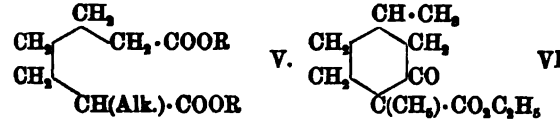
II. 

III. 

Verss. über die Alkylierungsgeschwindigkeit der Cycloketon-2-carbonsäureester-1 (I.) ergaben eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zunahme der Methylgruppen in dem einzuführenden Halogenalkyl, was mit früheren Ergebnissen übereinstimmt. Bei der Ketonspaltung der Alkyl-cycloketon-2-carbonsäureester-1 (II. ⟶ III.), die bei der nicht alkylierten Verb. (I.) leicht vor sich geht, zeigt sich, daß diese Spaltung mit SS. überhaupt nicht, mit Alkalien umso schwieriger stattfindet, je mehr die Alkylgruppe in der Reihe Methyl, Äthyl, Isopropyl aufsteigt. Bei der Säurespaltung der Alkyl-1-cycloketon-2-carbonsäureester-1 zu Estern der Bernsteinsäurereihe (II. ⟶ IV.) ergibt sich die gleiche Regelmäßigkeit. Es scheint also, daß die Anhäufung von

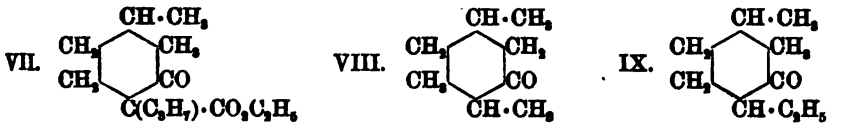
Methylgruppen an dem für den Auf- und Abbau wichtigen Kohlenstoffatom ein Herabsetzen der Geschwindigkeit der in Betracht kommenden Rkk. zur Folge hat.

Experimenteller Teil. *Dimethyl-1,4-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1* (V.) (dargestellt von **Arthur Bieber**). Aus 5,1 g Natrium in 60 g A. und 40 g Methylcyclohexanoncarbonester mit 45 g CH_3J durch schließliches Kochen. Öl. Kp_{11}. 122°. — *Methyl-4-äthyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1*, $C_{12}H_{20}O_3$ (VI.)



(dargestellt von **Adolf Schwarz**). 10,6 g Kalium werden unter 10 g Xylol zerstäubt, mit 50 g Methyl-4-cyclohexanon-2-carbonester-1 und nach beendeter Rk. mit 45 g C_2H_5J versetzt und erhitzt. Öl. Kp_{10}. 126°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{23}O_3N_3$. Weiße, filzige Nadeln aus Methylalkohol. F. 160°. — *Methyl-4-isopropyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1* (*Menthoncarbonester*) (VII.) (dargest. von **Schwarz**). Aus 50 g Methyl-1-cyclohexanon-2-carbonester-1 u. 10,6 g Kalium unter Xylol mit 30 g Isopropylchlorid unter Druck bei 120° (7—8 Stdn.).

Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 (VIII.) (dargest. von **Bieber**). Aus 20 g Dimethyl-1,4-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 bei 12-stdg. Kochen mit 16,8 g KOH in A. Öl. Kp_{750}. 172—174°. D^{20}. 0,8985. n_D^{20} = 1,4445. — *Semicarbazon*. F. 176 bis 177°. — *Methyl-4-äthyl-1-cyclohexanon-3* (IX.) (dargestellt von **Schwarz**) entsteht

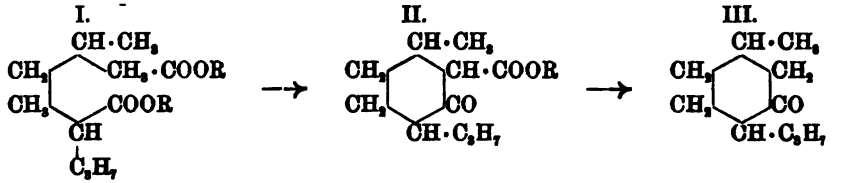


aus Methyl-4-äthyl-1-cyclohexanon-2-carbonester ebenfalls durch Verseifung mit alkoh. KOH. Identisch mit dem schon bekannten *β*-Methyl-*s*-äthylcyclohexanon von **Haller** (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 127; C. **1905**. I. 605). — *Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3* (*Rechtsmenthon*) ist schon früher von **Hesse** (Liebigs Ann. **342**. 327; C. **1905**. II. 1791) analog dargestellt worden.

β-Methyl-α'-methylpimelinsäureäthylester, $C_{12}H_{24}O_4$ = $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ (dargestellt von **Bieber**). 0,3 g Natrium in 17 ccm A. werden mit 17 g Dimethyl-1,4-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 1½ Stdn. gekocht. Öl. Kp_{12}. 152—153°. — *β-Methyl-α'-äthylpimelinsäureäthylester*, $C_{14}H_{28}O_4$ = $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ (dargestellt von **Schwarz**). 18 g Methyl-4-äthyl-1-cyclohexanon-2-carbonester-1 werden mit 0,42 g Natrium in 19 ccm A. 5 Stdn. gekocht. Öl. Kp_{10}. 142—144°. — *β-Methyl-α'-isopropylpimelinsäureäthylester*, $C_{15}H_{28}O_4$ = $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2C_2H_5$ (dargestellt von **Schwarz**). Aus 18 g Methyl-4-isopropyl-1-cyclohexanon-2-carbonester-1 mit 0,4 g Na in 20 ccm A. unter Druck bei 132° (6 Stdn.). Öl. Kp_9. 151 bis 153°. (Liebigs Ann. **357**. 192—208. 21/11. [16/9.] 1907. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) **Posner.**

A. Kötz u. A. Schwarz, *Synthese des optisch-aktiven p-Menthons*. Die Synthese des optisch-aktiven p-Menthons ist von Kötz und Hesse (Liebigs Ann. **342**. 306; C. **1905**. II. 1791) aus dem optisch-aktiven Methyl-1-cyclohexanon-3 (aus Pulegon) bewerkstelligt worden. Jetzt gelang eine weitere Synthese, u. zwar durch Übergang aus der aliphatischen Reihe. Der *β-Methyl-α'-isopropylpimelinsäure-*

ester (I.) (s. vorsteh. Ref.) liefert durch intramolekulare Acetessigesterkondensation *Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-carbonsäureester-2* (II.) u. dieser durch Verseifen und CO_2-Abspaltung *p-Menthon* (III.), das auch direkt durch trockene Dest. aus dem Kalksals derselben β-Methyl-α'-isopropylpimelinsäure entsteht.

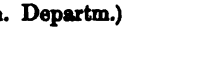


Experimenteller Teil. *Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-carbonsäureäthylester-2*, $C_{13}H_{22}O_3$ (II.). Aus 5 g β Methyl-α'-isopropylpimelinsäureester und 1,1 g Natriumdraht bei 100—140° und Eintragen des Prod. in eisgekühlte, verd. H_2SO_4. Gelbliches Öl von schwachem Pfefferminzgeruch. Kp_{14}. 146°. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ tiefviolette Färbung. Liefert beim Kochen mit H_2SO_4 *Rechtsmenthon* (III.). Dasselbe entstand auch auf folgende Weise: β-Methyl-α'-isopropylpimelinsäureester wird mit methylalkoh. KOH verseift, schwach mit HCl angesäuert u. zur Trocknis verdampft u. die aus dem Rückstand durch Extraktion mit sd. absol. A. erhaltene freie S. in h. W. mit Ätzkalk in das Kalksals übergeführt. Letzteres wird nach völligem Trocknen mit Natronkalk destilliert. Das *Menthon* bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Fl. von intensivem Pfefferminzgeruch. Kp. 205—206°; D^{19}. 0,802; $[\alpha]_D = +30{,}20°$. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{20}ON_3$; F. 185°. (Liebigs Ann. **357**. 209—13. 21/11. [16/9.] 1907. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

George Gerald Henderson, *Beiträge zur Chemie der Terpene.* Teil II. *Oxydation des Limonens mit Chromylchlorid. Limonen* verhält sich gegen Chromylchlorid wie Pinen (Journ. Chem. Soc. London **83**. 1299; C. **1904**. I. 95.) Eine 10%ig. Lsg. von 2 Mol. Chromylchlorid in Schwefelkohlenstoff gibt man langsam unter Kühlung und Umschütteln zu einer Lsg. von 1 Mol. Limonen; der hierbei entstehende Nd. bildet getrocknet ein graubraunes Pulver der Zus. $C_{10}H_{16}$, $2CrO_2Cl_2$, das beim Erhitzen unter HCl-Entw. zers. wird. Mit W. tritt eine lebhafte Zers. des Additionsprod. ein unter B. eines *Aldehyds*, $C_{10}H_{14}O$, u. eines *Ketons*, $C_9H_{12}O$; ein nebenbei entstehendes, chlorhaltiges Prod. konnte nicht isoliert werden. Zur Durchführung der Rk. trägt man den noch schwefelkohlenstofffeuchten Nd. in eiskaltes W. ein, fügt etwas SO_2 hinzu u. zieht das Oxydationsprod. mit CS_2 aus; die Lsg. in CS_2 wird mit W. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der bleibende Rückstand mit Dampf destilliert; das übergetriebene, gelbe Öl wird in Ä. aufgenommen, die äth. Lsg. eingeengt und mit Natriumdisulfitlsg. geschüttelt, was so lange wiederholt wird, wie sich noch Krystalle abscheiden. Das Additionsprod. wird mit A. u. Ä. gewaschen, mit wss. Na_2CO_3 zers., der freie Aldehyd mit Dampf übergetrieben, ausgeäthert und im Vakuum fraktioniert. Man erhält so ein fast farbloses Öl von starkem, eigentümlichem Geruch, Kp_{755}. 221—222°, unl. in W., ll. in A., Ä.; reagiert mit ammoniakalischer Ag-Lsg. und fuchsinschwefliger S.; bildet ein unbeständiges Bromadditionsprod.; oxydiert sich an der Luft zur Säure $C_{10}H_{14}O_2$. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, Blättchen, F. 156—157°, sl. in k., ll. in h. Methylalkohol. An der Luft geht der Aldehyd in eine halbfeste M. über, die mit Sodalsg. erwärmt wird; hierbei löst sich eine S., welche durch Ansäuern freigemacht u. mit Ä. extrahiert wird; sie bildet farblose Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 172°, sll. in A., Ä., unl. in W.; das *Silbersals*, $Ag \cdot C_{10}H_{13}O_2$, bildet kleine Prismen aus W., ll. in h., wl. in k. W. Oxydiert man den Aldehyd mit sd., verd. HNO_3 oder mit verd. $KMnO_4$, so erhält man p-Toluylsäure.

Die vom Aldehyd befreite, äth. Lsg. wird mit Soda und mit W. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Da die chlorhaltige Substanz die Isolierung stört, wird der Rückstand mit alkoh. KOH behandelt; man filtriert, äthert das Filtrat nach Zusatz von W. aus und fraktioniert im Vakuum. So erhält man das *Keton*, $C_9H_{12}O$, als ein schwach gelbes, campherähnlich riechendes Öl, Kp_{15}. 112—113°, ll. in organischen Mitteln, unl. in W.; bildet mit Brom ein unbeständiges Additionsprod.; oxydiert sich an der Luft. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{15}ON_3$, Nadeln mit 1 CH_3OH aus Methylalkohol, die schon bei gewöhnlicher Temperatur CH_3OH abgeben; bei 100° getrocknet, F. 205°, wl. in h., swl. in k. Methylalkohol. Das Keton liefert beim 12-stdg. Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 165° das *Amin*, $C_9H_{13}NH_2$, das aus dem Reaktionsprod. nach dem Kochen mit alkoh. KOH durch Wasserdampfdest. als ein farbloses Öl gewonnen wird. Das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat sind zerfließlich u. sll. in W., A.; Chloroplatinat, $(C_9H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, braungelbe Nadeln, wl. in h. W. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 247. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1871—77. November 1907. The Glasgow and West of Scotland Techn. College. Chem. Departm.) FRANZ.

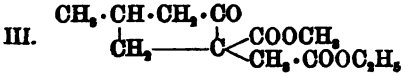
G. Blanc, *Versuche zur Synthese des β-Campholenlactons auf dem Wege über das Lacton der 2,4-Dimethylcyclopentanol-2-essigsäure-1.* Der *β-Methyladipinsäuremethylester* kondensiert sich bekanntlich unter dem Einfluß von Na zu einem *Methylcyclopentanoncarbonsäureester* von der Formel I. oder II., von denen nach DIECKMANN II. die wahrscheinlichere ist. Behandelt man die Na-Verb. dieses Esters mit

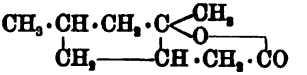
I. 

II.

Bromessigester, so erhält man die *Verb.* III., farblose Fl., Kp_{10}. 165—168°, welche kein krystallinisches Semicarbazon bildet. Durch sd. HCl wird diese Verb. in *Methyl-4-cyclopentanon-2-essigsäure-1*, dickliche Fl., Kp_{15}. 195°, verwandelt; Semicarbazon, weiße Körner, F. 205° unter Zers. *Methylester*, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp_{14}. 128°, F. des schlecht krystallisierenden Semicarbazons gegen 190°.

Läßt man auf den Methyl-4-cyclopentanon-2-essigsäure-1-methylester, CH_3MgJ, einwirken, verseift das Reaktionsprod. mit alkoh. Kalilauge, entzieht der alkal. Fl. durch Ä. eine neutrale, nicht krystallisierende, vermutlich aus dem erwarteten ditertiären Glykol bestehende Substanz, säuert an, extrahiert mittels Ä. u. behandelt die äth. Lsg. mit $KHCO_3$, so erhält man das *Lacton* IV., farblose Fl. von schwachem Lactongeruch, Kp_{12}. 127—130°.

III. 

IV. 

Nach diesem Verf. wird man, vom α,α-Dimethyladipinsäureester ausgehend, auch zum β-Campholenlacton gelangen können. — Aus dem mangelhaften Krystallisationsvermögen der oben beschriebenen Körper schließt Vf., daß der β-Methylcyclopentanoncarbonsäureester ein Gemisch ist, u. daß der Ringschluß des β-Methyladipinsäureesters sich nach beiden Richtungen hin (Formel I. und II.) vollzieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 930—32. [25/11.* 1907.]) DÜSTERBEHN.

William Ord Wootton, *Aromatische Amide und Imide der Camphersäure.* Bei der Einw. der berechneten Menge $NaNO_2$ in 20%ig., wss. Lsg. auf Camphersäurephenylhydrazid in Eg. entsteht nicht, wie CHAPLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 2565) angenommen hat, eine Nitroverb., sondern *N-Nitrosocamphersäurephenylhydrazid*,

$C_{16}H_{19}O_3N_3 = C_8H_{14}<(CO)_2>N \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 157°; $[\alpha]_D$ = 14,1° (0,4330 g in 25 ccm Chlf.). Gibt die LIEBERMANNsche Rk.; bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchter, äth. Lsg. wird das Hydrazid zurückgebildet. — *N-Nitrocamphersäurephenylhydrazid*, $C_{16}H_{19}O_4N_3 = C_8H_{14}<(CO)_2>N \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_5$, entsteht bei Zusatz des Gemisches von 2 ccm HNO_3 (D. 1,5) u. 2 ccm Essigsäureanhydrid zur Lsg. von 10 g Camphersäurephenylhydrazid in 20 ccm Eg. und 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung, farblose Prismen aus CS_2 oder Chlf., F. 115—116°; $[\alpha]_D$ = 16,1° (0,3594 g in 20 ccm Chlf.); zers. sich beim Kochen der Lsgg. in A. oder Eg.; bildet bei der Reduktion das Hydrazid zurück. — *Camphersäure-4-bromphenylhydrazid*, $C_{16}H_{19}O_2N_2Br = C_8H_{14}<(CO)_2>N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, entsteht aus Camphersäurephenylhydrazid und 1 Mol. Brom in Eg., oder aus Camphersäureanhydrid und p-Bromphenylhydrazin beim Erhitzen auf 130—150°, Krystalle aus A., F. 182—183°; $[\alpha]_D$ = 26,9° (0,2454 g in 20 ccm A.); zerfällt beim Kochen mit 10%ig. wss. KOH in Camphersäure, Phenol, Brombenzol u. NH_3. — *N-Nitrosocamphersäure-4-bromphenylhydrazid*, $C_{16}H_{18}O_3N_3Br = C_8H_{14}<(CO)_2>N \cdot N(NO) \cdot C_6H_4Br$, gelbliche Nadeln aus CS_2, F. 154—155°; $[\alpha]_D$ = 18,1° (0,3868 g in 20 ccm Chlf.). — *N-Nitrocamphersäure-4-bromphenylhydrazid*, $C_{16}H_{18}O_4N_3Br = C_8H_{14}<(CO)_2>N \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_4Br$, farblose Krystalle, F. 159—160° (bei schnellem Erhitzen), swl. in den gewöhnlichen Mitteln; $[\alpha]_D$ = 14° (0,3432 g in 20 ccm Chlf.). Beim Schmelzen wandert die Nitrogruppe in den Benzolkern. — *Camphersäuredibromphenylhydrazid*, $C_{16}H_{18}O_2N_2Br_2 = C_8H_{14}<(CO)_2>N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$, aus Camphersäurephenylhydrazid in Eg. und 2 Mol. Brom, Nadeln aus Eg., F. 198 bis 199°. — *N-Nitrosocamphersäuredibromphenylhydrazid*, $C_{16}H_{17}O_3N_3Br_2 = C_8H_{14}<(CO)_2>N \cdot N(NO) \cdot C_6H_2Br_2$, gelbe, rhombische Prismen aus A., F. 147—148°, $[\alpha]_D$ = 19° (0,2776 g in 15 ccm Chlf.). — *N-Nitrocamphersäuredibromphenylhydrazid*, $C_{16}H_{17}O_4N_3Br_2 = C_8H_{14}<(CO)_2>N \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_2Br_2$, farblose, rhombische Prismen aus A. + Aceton, F. 140—142° (Zers.), $[\alpha]_D$ = 10,9° (0,3142 g in 15 ccm Chlf.).

4-Bromphenyl-α-campheraminsäure, $C_{16}H_{20}O_3NBr = HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, aus molekularen Mengen Camphersäureanhydrid u. p-Bromanilin bei 120°, Prismen aus verd. A., F. 206—207°; $[\alpha]_D$ = 47° (0,6912 g in 25 ccm A.), ll. in A., Aceton, wl. in Bzl., unl. in W., PAe.; ll. in wss. Alkalien oder Alkalicarbonaten; das Na-Salz ist amorph, das Ag-Salz bildet Blättchen aus W. — *4-Brom-3-nitrophenyl-α-campheraminsäure*, $C_{16}H_{19}O_5N_3Br = HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$, entsteht beim Eintragen von 10 g 4-Bromphenyl-α-campheraminsäure in kleinen Teilen in ein Gemisch von 30 ccm HNO_3 (D. 1,5) und 24 ccm Eg.; gelbe, hexagonale Tafeln aus A., F. 204—206°; $[\alpha]_D$ = —48,4° (0,2996 g in 20 ccm A.); das Na-Salz bildet gelbe Blättchen, ll. in W.; beim Kochen mit Alkali erfolgt Spaltung in Camphersäure und 4-Brom-3-nitroanilin. — *4-Brom-3-aminophenyl-α-campheraminsäure*, $C_{16}H_{21}O_3N_2Br = HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$, aus der 3-Nitroverb. durch Reduktion über ammoniak. Lsg. mit 4 Teilen Ferrosulfat, farblose Nadeln aus verd. A., F. 207—208°; $[\alpha]_D$ = 40,7° (0,4878 g in 25 ccm Chlf.); ll. in wss. Alkalien und Alkalicarbonaten, weniger l. in konz. HCl; das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von HCl in die Lsg. der Base in Aceton amorph aus; das Acetylderivat bildet Blättchen aus verd. A., F. 217—219°, ll. in wss. Alkalien. — *4-Benzolazophenyl-α-campheraminsäure*, $C_{22}H_{25}O_3N_3 = HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, aus molekularen Mengen Camphersäureanhydrid u. Aminoazobenzol bei 150—180°, orangerote Nadeln aus A., F. 223—224°; $[\alpha]_D$ = 87,7° (0,1483 g in 25 ccm A.); die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist tiefgelb. Die Alkalisalze sind gelb und l. in W.; das Ca-Salz bildet gelbe Nadeln und ist unl. in W. Bei der Reduktion einer alkoh. Lsg. der S. mit Zinnchlorür entstehen Anilin und *4-Aminophenyl-α-campheraminsäure*, $C_{16}H_{22}O_3N_2 = HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, weißes, amorphes Pulver, ll. in A., Aceton, Chlf., unl. in W., PAe., wenig beständig; das Acetylderivat wurde aus

Camphersäureanhydrid und 4-Aminoacetanilid erhalten, Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 233—234°.

N-4-Bromphenylcamphersäureimid, $C_{16}H_{16}O_2NBr$ = $C_8H_{14}<(CO)_2>N\cdot C_6H_4Br$, aus 4-Bromphenyl-α-campheraminsäure beim Erhitzen mit Eg. u. Essigsäureanhydrid, Prismen, F. 180—181°, wl. in k. A.; beim Eintragen in k. HNO_3 (D. 1,5) entsteht *N-4-Brom-3-nitrophenylcamphersäureimid*, $C_{16}H_{17}O_4N_2Br$, gelbliche Nadeln aus A., F. 171—172°, das bei der Reduktion mit Zinn u. HCl in alkoh. Lsg. in *N-4-Brom-3-aminophenylcamphersäureimid*, $C_{16}H_{19}O_2N_2Br$, mikrokrystallinisch, F. ca. 130°, ll. in A., Aceton, Chlf., übergeht. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 250. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1890—98. November 1907. South Kensington, S.W. Royal College of Science.) FRANZ.

Martin Onslow Forster und **Thomas Jackson**, *Studien in der Camphanreihe.* Teil XXIV. *Camphoryldithiocarbaminsäure und Camphorylthiocarbimid.* (Vgl. FORSTER, ATTWELL, Journ. Chem. Soc. London **85**. 1188; C. **1904**. II. 1124.) Erhitzt man die äth. Lsg. von Aminocampher mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt die gewöhnlich eintretende und auch beim Bornylamin beobachtete H_2S-Entw. aus, da die entstandene Camphoryldithiocarbaminsäure durch eine einzigartige Beständigkeit ausgezeichnet ist, die wohl auf den Einfluß der benachbarten CO-Gruppe zurückzuführen ist. Die Dithiocarbaminsäure ist auf mehreren Wegen in das Camphorylthiocarbimid zu verwandeln. — 100 g Isonitrosocampher werden mit Zinkstaub und Alkali reduziert, der Aminocampher ausgeäthert, ins Chlorhydrat verwandelt und mit Alkali wieder abgeschieden; man nimmt wieder in Ä. auf, trocknet mit festem KOH und fügt unter Wasserkühlung langsam 48 g Schwefelkohlenstoff hinzu; nach beendeter Rk. engt man auf 200 ccm ein; *Camphoryldithiocarbaminsäure*, $C_{11}H_{17}ONS_2$ = $C_{10}H_{16}ONH\cdot CS\cdot SH$, bildet hexagonale Tafeln aus Methylalkohol, F. 128° (Zers.), ll. in Aceton, Ä., h. A. und Methylalkohol, wl. in h. Bzl., unl. in PAe.; beim Erwärmen mit höher sd. Lösungsmitteln tritt leicht Zers. ein; löst sich in wss. Natriumcarbonat oder k. verd. Alkali; h. Alkalien erzeugen Dicamphorylthiocarbamid; $FeCl_3$ färbt die äth. Lsg. tiefbraun; alkoh. Kupferacetat färbt die alkoh. Lsg. braun, überschüssiges Cu-Salz ruft einen braunen Nd. hervor, welcher beim Erwärmen gelblich und unl. wird; alkoh. $AgNO_3$ färbt tiefgelb, worauf alkoh. NH_3 einen bräunlichen Nd. erzeugt, der im Überschuß l. ist; diese Lsg. ist beim Kochen beständig; Bleiacetat bildet ein gelbes Salz, aus dem beim Kochen PbS entsteht; alkoh. $HgCl_2$ gibt einen weißen Nd., welcher beim Kochen beständig zu sein scheint; in Ggw. von NH_3 ist der Nd. gelb und wird in der Hitze schwarz unter B. von Camphorylthiocarbimid. Eine Lsg. von 0,2614 g in 25 ccm Aceton zeigt $[\alpha]_D$ = 21,5°; läßt man diese Lsg. am Licht stehen, so wird sie in einigen Tagen linksdrehend, was die B. von Camphorylthiocarbimid anzeigt. — *Camphoryldithiocarbaminsäuremethylester*, $C_{12}H_{19}ONS_2$ = $C_{10}H_{15}O\cdot NH\cdot CS\cdot SCH_3$, aus 20 g der S., Natriummethylat (aus 2 g Na) und 15 g CH_3I in Methylalkohol, Nadeln aus PAe., F. 147°, ll. in Chlf, Bzl., Aceton, Ä., Essigester, l. in A., Methylalkohol, swl. in k. PAe.; $[\alpha]_D$ = 114,6° (1,0450 g in 25 ccm Chlf.); $FeCl_3$ färbt die äth. Lsg. nicht; zerfällt bei 170° in Camphorylthiocarbimid und Methylmercaptan. — Versucht man, die Dithiocarbaminsäure zu benzoylieren, so erhält man nach SCHOTTEN-BAUMANN, wie auch in Ggw. von Pyridin das Senföl. Löst man aber 10 g der S. in 100 ccm trockenen Ä. und fügt 6 g Benzoylchlorid hinzu, so erhält man beim Verjagen des Ä. im trockenen Luftstrom das *Benzoylderivat der Camphoryldithiocarbaminsäure*, $C_{18}H_{21}O_2NS_2$ = $C_{10}H_{15}O\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus PAe., F. 105°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, weniger l. in A. und Methylalkohol; zers. sich leicht beim Erwärmen in Lsgg. $[\alpha]_D$ = 52,3° (0,2865 g in 25 ccm Chlf.).

Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Camphoryldithiocarbaminsäure erhält man unter geeigneten Bedingungen ein Oxydationsprod., das dann erst unter Abspaltung von S in das Camphorylthiocarbimid übergeht. Zur Darst. der *Verb.* $C_{11}H_{15}ONS_2$ löst man die Dithiocarbaminsäure in trocknem Ä. u. fügt eine gleiche Menge Amylnitrit hinzu; die sich abscheidenden Krystalle werden in Chlf. gel. u. mit PAe. abgeschieden; farblose Prismen, F. 116° (Zers.), ll. in Chlf., Bzl., l. in Aceton, Essigester, wl. in A., Methylalkohol, unl. in PAe.; $[\alpha]_D$ = 101,7° (0,3072 g in 25 ccm Chlf.). — *Camphorylthiocarbimid* (Camphorylsenföl), $C_{11}H_{15}ONS$ = $C_{10}H_{15}O \cdot N : C : S$, aus 20 g Dithiocarbaminsäure in 50 ccm Pyridin u. 12 g Benzoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung oder aus 10 g der Säure in 200 ccm A., 20 ccm konz HCl und 5 g $NaNO_2$, in wenig W. gel., unter Kühlung, Prismen aus wenig absol. A., F. 106,5°, ll. in Bzl., wl. in A., l. in sd. PAe., unl. in W.; $[\alpha]_D$ = —114,1° (0,2263 g in 25 ccm absol. A.). — *Camphorylthiocarbamid*, $C_{11}H_{18}ON_2S$ = $C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, aus dem Senföl beim Einleiten von NH_3 in die Lsg. in Chlf., Blättchen aus W., F. 180° (Gasentw.), ll. in A., wl. in sd. W., h. Bzl., unl. in PAe., $[\alpha]_D$ = —44,9° (0,2640 g in 25 ccm Chlf.); HNO_2 erzeugt das Thiocarbimid. — *Camphorylpiperidylthiocarbamid*, $C_{16}H_{26}ON_2S$ = $C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot CS \cdot NC_5H_{10}$, aus dem Senföl, in wenig Bzl. gel., und Piperidin, rhombische Prismen aus A., F. 188°, ll. in Chlf., Pyridin, l. in Bzl., Aceton, weniger l. in Methylalkohol, Essigester, wl. in sd. PAe.; $[\alpha]_D$ = 26,6° (0,3130 g in 25 ccm Chlf.). — *Dicamphorylthiocarbamid*, $C_{21}H_{32}O_2N_2S$ = $(C_{10}H_{15}ONH)_2CS$, aus dem Senföl durch die Einw. von W., SS. oder Alkalien, Tafeln aus A., F. 176°, ll. in Chlf., Aceton, Eg., wl. in Ä., Essigester, Methylalkohol, Bzl., unl. in k. PAe.; $[\alpha]_D$ = 54,3° (0,4832 g in 25 ccm Aceton); $FeCl_3$ erzeugt in äth. Lsg. nach längerem Stehen einen bräunlichen Nd.; ist unl. in Alkalien und verd. SS.; wird durch konz. HCl nicht verändert. — *Camphorylthiocarbaminsäuremethylester*, $C_{12}H_{19}O_2NS$ = $C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot CS \cdot OCH_3$, aus dem Senföl beim 5-stünd. Erhitzen mit absol. Methylalkohol auf 150°, Krystalle aus PAe., F. 118°, ll. in A., Methylalkohol, Chlf., Bzl., Essigester; $[\alpha]_D$ = 108,6° (0,3645 g in 25 ccm Chlf.).

Camphorylphenylthiosemicarbazid, $C_{17}H_{23}ON_3S$, wird in zwei Formen erhalten, wenn man 8 g Senföl in Chlf. mit 5 g Phenylhydrazin behandelt; beim Verdunsten des

Reagens	F. 163°	F. 183°	Anhydrid
Konz. H_2SO_4 . . .	lebhaft blau	tiefgelb	farblos
Alkoh. $Cu(C_2H_3O_2)_2$.	intensiv blaugrün	vorübergehend braun	vorübergehend braun
Alkoh. $Cu(NO_3)_2$ . .	intensiv blau	blau	grasgrün
Alkoh. $Ni(C_2H_3O_2)_2$.	farblos, beim Erwärmen purpur	grasgrün	—
Äth. $FeCl_3$	—	tiefrot	—
Alkoh. $AgNO_3$. . .	weiße Opalescenz, bräunlich beim Kochen	weiße Opalescenz, schwarz beim Kochen	—
Ammoniakal. Silberoxyd	Gelbe Färbung, welche grün wird; beim Kochen schwarzer Nd.	weiße Opalescenz, brauner Nd. beim Kochen	gelber Nd.
Chlorkalklsg. . . .	tieforange	gelblich	—

Chlf. bleibt ein Gummi zurück, aus dem nach dem Lösen in Methylalkohol glänzende Tafeln, F. 183°, erhalten werden, wl. in Ä., A., PAe., woraus es sich nur langsam nach vorheriger B. einer Gallerte abscheidet: $[\alpha]_D$ = 59,5° (0,3153 g in 25 ccm Chlf.); beim Erhitzen mit wenig HCl in alkoh. Lsg. oder beim Lösen in Eg. erfolgt B.

eines *Anhydrids*, $C_{17}H_{21}N_3S$, kleine Nadeln, F. 235°, wl. in Methylalkohol, A., Essigester, Bzl., ll. in Aceton, Chlf., sll. in Pyridin, unl. in PAe.; $[\alpha]_D$ = 274,5° (0,2823 g in 25 ccm Chlf.). Aus der Mutterlauge der ersten Modifikation gewinnt man in geringerer Menge Nadeln, F. 163°, welche leichter l. sind; $[\alpha]_D$ = 58,5° (0,2134 g in 25 ccm Chlf.). Die beiden Semicarbazone unterscheiden sich wahrscheinlich als α- und β-Derivate des Phenylhydrazins im Sinne der Formeln: $C_{19}H_{15}O \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$ (F. 183°) und $C_{16}H_{15}O \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (F. 163°); das Anhydrid hätte dann die Formel: $C_9H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot NH \cdot CS\\ |\\ C : N——N \cdot C_6H_5\end{matrix}$. Diese drei Verbb. unterscheiden sich durch eine Reihe von Farbenrkk. (s. die obige Tabelle). (Proceedings Chem. Soc. **23**. 242. 16/11. 1907; J. Chem. Soc. London **91**. 1877—90. Nov. 1907. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

M. Nierenstein, *Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe.* (Vorläufige Mitteilung.) Von allen Klassifikationen der Gerbstoffe steht die von STENHOUSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 126) in Pyrogallol- und Brenzcatechingerbstoffe, resp. in Blume (aus Ellagsäure bestehend) und Gerbstoffrot oder Phlobaphen gebende Gerbstoffe den chemischen Anforderungen am nächsten. In beiden Fällen handelt es sich wohl um eine Oxydation; Vf. konnte eine klare *Quebrachogerbstoff-Lsg.* durch Erhitzen auf dem Wasserbade und Durchleiten von Luft in das betreffende *Phlobaphen* überführen. — Während Tannin bei der Oxydation in essigsaurer Lsg. mit Kaliumpersulfat in Ggw. von konz. H_2SO_4 Ellagsäure liefert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 916; C. **1907**. I. 1035), entsteht aus dem Quebrachogerbstoff auf dieselbe Weise ein tiefrotes, dem betreffenden Phlobaphen ähnliches Prod., das Vf. *Rufiquebrachosäure* nennt; dieses liefert bei der Zinkstaubdest., wie wahrscheinlich auch das Phlobaphen des Quebracho, *Anthracen*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4575—76. 23/11. [7/11.] 1907. Liverpool. The Biochem. Departm. Univ.) BUSCH.

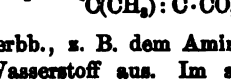
H. Thoms u. J. Vogelsang, *Zur Kenntnis der Agaricinsäure.* (I. Abhandlung.) Nach einer historischen Zusammenstellung der bisherigen Unterss. über die *Agaricinsäure* (früher *Pseudowachs*, *Laricin* oder *Agaricin* genannt) teilen die Vff. folgende neuen Ergebnisse mit. Bei der Verseifung des *Agaricinsäureäthylesters* mit alkoh. KOH wird ein Teil der S. zers. Mit Chlf. läßt sich aus dem entstehenden Säuregemisch die darin unl. Agaricinsäure (F. 141,5—142°) rein gewinnen. Daneben entsteht Essigsäure und Stearinsäure. Dieselbe Zers. findet in noch stärkerem Maße statt, wenn man Agaricinsäure mit alkoh. KOH im Rohr erhitzt. Hiernach und nach erneuten Analysen u. Molekulargewichtsbestst. ist die Formel des *Agaricinsäuremethylesters* nicht, wie bisher angenommen, $C_{18}H_{34}O_5$, sondern $C_{35}H_{66}O_7$, die des *Äthylesters* nicht $C_{20}H_{38}O_5$, sondern $C_{36}H_{68}O_7$, die der Säure $C_{34}H_{64}O_7$, ferner ergab sich, daß die Agaricinsäure eine dreibasische Oxysäure ist, also die Formel $C_{19}H_{36}(OH)(COOH)_3$ besitzt. Bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 liefert Agaricinsäure das schon synthetisch dargestellte *Heptdecylmethylketon*, $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot CH_3$. Danach wird für die Agaricinsäure die Formel $C_{16}H_{33} \cdot CH(COOH) \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ angenommen. Die hieraus hervorgehende Analogie mit der Citronensäure zeigt sich außer in der genannten Ketonbildung darin, daß die Agaricinsäure beim Erhitzen unter Abspaltung von H_2O u. CO_2 ein dem Citraconsäureanhydrid entsprechendes Anhydrid einer zweibasischen ungesättigten S. liefert. Dasselbe ist wahrscheinlich ein *Methylhexadecylmaleinsäureanhydrid* (*α-Methyl-γ-pentadecylcitraconsäureanhydrid*) von nebenstehender Formel. Mit der neuen Konstitutionsformel steht auch die leichte B. von Stearinsäure aus derselben im Einklang.

$$C_{15}H_{31} \cdot CH_2 \cdot \begin{matrix}C——CO\\ \|\\ CH_2——C——CO\end{matrix} > O$$

Experimenteller Teil. *Agaricinsäure*, $C_{22}H_{40}O_7 + 1^1/_2H_2O$. Das W. entweicht sehr schwer bei langem Erhitzen auf 100°. — Silbersalz, $C_{22}H_{37}O_7Ag_3$. Aus h. alkoh. Lsg. mit alkoh. $AgNO_3$. — *Trimethylester*, $C_{25}H_{46}O_7$. Aus 5 g S. u. 25 g HCl-gesättigten Methylalkohols beim Kochen. Nadeln aus verd. A., F. 63—64°. — *Triäthylester*, $C_{28}H_{52}O_7$. Analog dargestellt. Nadeln, F. 36—37°. Liefert bei der Verseifung mit alkoh. KOH reine Agaricinsäure (unl. in Chlf.) u. Stearinsäure (l. in Chlf.). Acetylderivate der beiden Ester konnten nicht rein erhalten werden. — *Benzoylagaricinsäuretrimethylester*, $C_{32}H_{50}O_8$. Aus 1,4 g Agaricinsäuretrimethylester und 7 g Benzoylchlorid bei 170° (6 Stdn.). Farblose Krystalle aus verd. A., F. 39 bis 40°. — Erwärmt man Agaricinsäure mit der zehnfachen Menge verd. H_2SO_4, so entsteht *Heptdecylmethylketon*, $C_{19}H_{38}O = C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot CH_3$ (KRAFFT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1672). Blättchen aus verd. A., F. 55—56°, ll. in A., Chlf., Ä. Reduziert nach längerem Kochen FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. $AgNO_3$. — *Oxim*, $C_{19}H_{39}ON$. Krystalle aus verd. A., F. 76—77°. Das Keton liefert bei der Oxydation anscheinend ein Gemisch von Stearinsäure u. Margarinsäure neben Essigsäure. — Erhitzt man Agaricinsäure im reinen Luftstrom auf 155—160°, so entsteht ein *Anhydrid* $C_{21}H_{36}O_3$ (*Methylhexadecylmaleinsäureanhydrid?*) (Konstitution s. Einleitung). Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 35—36°. Addiert kein Brom, gibt aber die BAEYERsche Permanganatrk. Die Agaricinsäure ist optisch-aktiv, linksdrehend, doch läßt sich die Drehung infolge der geringen Löslichkeit nicht bestimmen. Die Lsg. in der berechneten Menge n. NaOH (3 Mol. NaOH), welche 12,41% Agaricinsäure enthält, zeigt $[\alpha]_D^{19} = -8{,}84°$, die Lsg. in n. KOH (3 Mol. KOH, 9,84% Agaricinsäure) $[\alpha]_D^{18} = -9{,}82°$, berechnet für Agaricinsäure. (LIEBIGs Ann. **357**. 145—70. 21/11. [15/8.] 1907. Berlin. Pharmazeut. Inst. der Univ.)

POSNER.

Carl Bülow u. Emil Klemann, *Beitrag zur Kenntnis der am Stickstoffatom heterocyclischer Verbindungen hängenden Aminogruppe.* Der von BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4311; C. **1903**. I. 335) dargestellte *1-N-Amino-3,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* (siehe nebenstehende Formel) tauscht bei der Einw. von HNO_2 in der gleichen Weise, wie es bei anderen N-Aminoverbb., z. B. dem Aminourasol, beobachtet worden ist, die N-Aminogruppe gegen Wasserstoff aus. Im allgemeinen zeigt diese Gruppe bei obigem Ester eine geringere Reaktionsfähigkeit als ein primäres C-Amin oder ein sekundäres Hydrazin, und gelangen ihre basischen Eigenschaften zu keinem besonders charakteristischen Ausdruck. — Beim Eintragen einer $NaNO_2$-Lsg. in die Eg.-Lsg. des Esters schied sich der *2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{12}H_{17}O_4N$, ab. — Beim Kochen seiner absol. alkoh. Lsg. mit Benzaldehyd geht der Aminoester in seine *N-Benzalverb.*, $C_{19}H_{22}O_4N_2$, über; prismatische Krystalle aus verd. A., F. 49°; ll., außer in Lg.; sie wird beim Kochen mit verd. Essigsäure in Benzaldehyd und den Aminoester gespalten. — Mit p-Oxybenzaldehyd wird auf analogem Wege die *N-p-Oxybenzalverb.*, $C_{19}H_{22}O_5N_2$, gewonnen; Krystalle aus verd. A., F. 154°; ll. in A., Eg., weniger l. in Ä., Bzl., unl. in Lg. u. W. — Eine Umsetzung des Aminoesters mit Aceton wird weder beim Kochen mit dem Keton selbst, noch in alkoh. Lsg. erzielt, erfolgt aber beim Erhitzen im Rohr auf 100°; der hierbei erhaltene *N-Dimethylmethylenamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{15}H_{22}O_4N_2$, ist ein Öl vom Kp_{60}. 247—253°. — Durch Kochen des Aminoesters mit Acetophenon in absol. alkoh. Lsg. wird der *N-Phenylmethylmethylenamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{12}H_{16}O_4N\cdot N : C(CH_3)\cdot C_6H_5$, erhalten; Tafeln aus Lg., F. 111—112°; ll. in Aceton, Bzl., Ä., weniger l. in absol. A. und Lg.



Erwärmt man den Aminoester mit wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade, oder kocht man das Formhydrazid mit Diacetbernsteinsäureester in absolut-

alkoh. Lsg., so erhält man den *N-Formylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{13}H_{16}O_7N \cdot NH \cdot CH : O$; Nadeln aus Bzl., F. 139°. — Läßt man die Lsg. der Formylverb. in 10%ig. Kalilauge bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis aus ihr durch CO_2 nichts mehr gefällt wird, so scheidet sich auf Zusatz von HCl der durch partielle Verseifung entstandene *N-Formylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäuremonoäthylester*, $C_{11}H_{14}O_5N_2$, aus; Krystalle aus Bzl. + wenig A.; zers. sich bei 150°; l. in verd. NH_3 und in $NaHCO_3$-Lsg. — Die N-Phenylacetylverb. des Aminoesters gibt mit Dimethylsulfat und Kalilauge den *N-Phenylacetylmethylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{12}H_{16}O_4N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Prismen oder Tafeln aus Lg., F. 82°; ll. in Aceton, A. und Bzl., weniger l. in Ä. und Lg.; unl. in verd. Alkalilaugen. — Beim Kochen des Aminodimethylpyrroldicarbonsäureesters in absol. alkoh. Lsg. mit Methylsenföl wird der *N-Monomethylthioharnstoff-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{12}H_{16}O_4N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$, gewonnen; Krystalle aus Bzl. + wenig A.; F. 193—194°; zll. in w. A. und Lg.; weniger l. in Bzl. u. Lg. — In derselben Weise wird aus Allylsenföl die entsprechende *N-Allylthioharnstoffverb.*, $C_{12}H_{16}O_4N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$, dargestellt; Krystalle aus A., F. 192°; ll. in Aceton, weniger l. in A. und Ä., wl. in Bzl.; unl. in Lg. u. W.; ll. in verd. NaOH; wird aus dieser Lsg. durch CO_2 gefällt. — Unter gleichen Bedingungen wie oben liefert das *α*-Naphthylsenföl das entsprechende *N-α-Naphthylthioharnstoffderivat*, $C_{12}H_{16}O_4N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$; Krystalle aus Bzl. + wenig A., F. 183°; ll. in A., Methylalkohol und Eg., weniger l. in Ä. und Bzl., wl. in Lg. — Das nach HOFMANN dargestellte *α-Naphthylsenföl* wird zweckmäßig durch Abblasen mit überhitztem Wasserdampf isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4749—60. 7/12. [7/11.] 1907. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Hantzsch und **Kenneth S. Caldwell**, *Vergleich von Säuren und Pseudosäuren in Pyridinlösung.* Um festzustellen, ob sich Säuren und Pseudosäuren in ihrem Verhalten in Lösungsmitteln unterscheiden, in denen sie partiell oder gänzlich als Salze gelöst sind, bestimmen Vff. *Leitfähigkeiten* von Vertretern beider Körperklassen *in Pyridin:*

I. **Konstituitiv unveränderliche Säuren:** Die stärksten anorganischen SS. und die Sulfosäuren, resp. deren Pyridinsalze leiten auch in Pyridin sehr gut und die Reihenfolge der Leitfähigkeiten ist ungefähr dieselbe wie in W.: *Chlorwasserstoffsäure* μ_{32} 1,16; *Bromwasserstoffsäure* μ_{32} 7,12; *Jodwasserstoffsäure* μ_{32} 27,4; *Salpetersäure* μ_{32} 8,38; *Asobensol-p sulfosäure* μ_{32} 8,68. Die organischen SS. leiten viel schlechter: *Phenylessigsäure* μ_{32} 0,014; *Zimtsäure* μ_{32} 0,015; *Bensoesäure* μ_{32} 0,022; *o-Nitrobensoesäure* μ_{32} 0,075; *½-Oxalsäure* μ_{32} 0,219; *Trichlorphenol* μ_{32} 0,022.

II. **Die konstituitiv veränderlichen Säuren und Pseudosäuren** leiten in Pyridin im allgemeinen sehr viel besser als entsprechende echte SS. mit gleich großer Affinitätskonstante. Untereinander verglichen ist wie bei den echten SS. die **Reihenfolge** der Leitfähigkeiten dieselbe wie in W.: *Nitromethan* leitet nicht; *Phenyldinitromethan* löst sich zu gelber Fl., die sehr gut leitet, μ_{32} = ca. 4. Die Leitfähigkeit wächst langsam beim Stehen, indem sich in der Pyridinlsg. Pyridinnitrat bildet; *Nitroform* zeigt außerordentlich hohe Leitfähigkeit, μ_{32} 33,0 (150 mal so groß als Oxalsäure!); *Trinitrobensol* leitet äußerst wenig; *Trinitrotoluol* μ_{32} 0,068. — Die *Nitrophenole* geben gelbe Lsgg., deren Leitfähigkeit mit der Zahl der Nitrogruppen zunimmt: *m-Nitrophenol* μ_{32} 0,022; *o-Nitrophenol* μ_{32} 0,054; *p-Nitrophenol* μ_{32} 0,157; *2-4-Dinitrophenol* μ_{32} 3,17; *Trinitrophenol* μ_{32} 18,8, also weniger als für Trinitromethan. Das Mol.-Gew. nimmt, wie durch *ebullioskopische* Verss. gezeigt wird, mit zunehmender Konzentration ab (gefunden ca. 230, berechnet 308). — Von Nitroaminen wird untersucht: *Methylnitroamin* μ_{32} 0,024; *Nitrourethan* (in wss. Lsg. starke S.) μ_{32} 1,48; *Hexanitrodiphenylamin* bildet dunkelrote Lsg. von **stärkster**

Leitfähigkeit, Mol.-Gew. nach der Siedemethode das 1,8-fache des berechneten, μ_{32} 42,8. — *Oxaminocyanessigester* μ_{32} 0,379, leitet im Gegensatz zu seinem Verhalten in W. viel besser als Benzoesäure. — *Dimethylvioluräure* μ_{32} 0,15. — *Phenylmethylisonitrosopyrasolon* μ_{32} 0,12. — *p-Chinonoxim*, mit grüner Farbe l., μ_{32} 0,11. — *o-Chinondioxim* μ_{32} 0,019. — *Äthylnitrolsäure* μ_{32} 0,0122. — Die beiden in wss. Lsg. starken SS.: *Benzoylcyanamid* und *Saccharin* zeigen auch in Pyridinlsg. starke Leitfähigkeiten (4,2 u. 6,7). Dagegen leiten *Cyanursäure*, *Isatin* u. *Benzylurethan*, die in wss. Lsg. wenig leiten, in Pyridin nur sehr schwach.

Aminotetrasol leitet in Pyridin viel besser als etwa Benzoesäure, μ_{32} 0,149; von den 2 isomeren Formen des *Phenyloxytriasolcarbonsäureesters* gibt der in W. stark saure Enolester eine gut leitende Pyridinlsg., der gelbliche Ketoester eine anfangs sehr wenig leitende Lsg., die mit der Zeit in die der Enolform übergeht. — *Dibenzoylaceton* leitet in Enol- und Ketonform recht wenig, ebenso *Dimethylhydroresorcin*. Dagegen leitet die Pyridinlsg. des *Dioxychinondicarbonsäureesters* relativ sehr gut, μ_{32} 2,4. — *p-Oxasobenzol*, sowie *Tribrombenzolazophenol* leiten sehr wenig; viel besser aber *Benzolazodibromphenol*, μ_{32} 0,164.

Aus diesen Messungen geht hervor, daß Pseudosäuren oder konstitutiv veränderliche SS. wie Nitrophenole in Pyridin viel besser leiten, als gleichstarke echte SS. Das gilt nicht ganz allgemein (Ausnahme z. B. Nitromethan); wohl aber wird man umgekehrt annehmen dürfen, daß, wenn eine Wasserstoffverb. in Pyridin sehr viel besser leitet, als eine etwa gleichstarke echte S. in W., diese H-Verb. eine Pseudosäure ist. So muß zum Beispiel *Hexanitrodiphenylamin* danach als Pseudosäure angesehen werden, die wahrscheinlich nach dem Schema:

$$(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \longrightarrow (NO_2)_3 \cdot N{=}C_6H_4(NO_2)_2H$$

isomerisiert. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 227—40. 26/11. 1907.) BRILL.

Martin Löwensohn, *Über Kondensation von γ-Picolin mit o-Nitrobenzaldehyd.* Beim Erhitzen von γ-Picolin mit o-Nitrobenzaldehyd und $ZnCl_2$ im Rohr auf 170 bis 180° entsteht das *o-Nitro-γ-stilbazol*, $NC_5H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; Krystalle aus A.; F. 98—100°; unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$. F. 191—192°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HNO_3$. F. 95°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$. F. 110°. — $(C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. F. 206°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. F. 215°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. F. 175—176°. — Pikrat, $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. F. 198°. — Die Nitroverb. wird beim Kochen mit Zinn und verd. HCl zu dem *o-Amino-γ-stilbazol*, $NC_5H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, reduziert. Die aus ihrem Salze durch KOH isolierte Base geht sofort in das kohlensaure Salz über. — $(C_{13}H_{12}N_2)_2H_2CO_3$. F. 76°. — $C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$. Nadeln, F. 205°. — $C_{13}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$. Krystalle aus W., F. 140°. — $C_{13}H_{14}N_2SnCl_2$. Krystalle aus W., F. 155°. — $C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. F. 238°. — Beim Erhitzen der Nitroverb. mit rauchender HJ und rotem P im Rohr auf 150° wird das *o-Aminodihydro-γ-stilbazol*, $NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, erhalten; Nadeln aus Ä., F. 76°; unl. in W., l. in A., Ä. und Chlf. — $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. F. 247°. — Pikrat, $C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus W. und A., F. oberhalb 300°. — Das o-Amino-γ-stilbazol läßt sich diazotieren, seine Diazoniumlsg. gibt mit alkal. Lagg. von Phenolen etc. Azofarbstoffe. — *HCl-Salz des γ-Stilbazol-o-azo-β-naphthols*, $C_{23}H_{16}ON_3Cl$ (mittels β-Naphthol). Rote Krystalle aus A.; färbt rot. — *Dinatriumsalz der γ-Stilbazol-o-azo-β-naphtholdisulfosäure*, $C_{23}H_{15}O_7N_3S_2Na_2$ (mittels β-Naphtholdisulfosäure [*G*]). Dunkelrot. — *HCl-Salz des γ-Stilbazol-o-azoresorcin*, $C_{19}H_{16}O_2N_3Cl$ (aus Resorcin), Krystalle aus A.; l. in W., färbt gelb bis gelbbraun. — *Na-Salz des γ-Stilbazol-o-azonitro α-naphthols*, $Na \cdot C_{23}H_{15}O_3N_4$ (mittels α,p-Nitronaphthol). Färbt gelb bis dunkelgelb. — *Na-Salz der γ-Stilbazol-o-azo-β-naphtholmonosulfosäure*, $Na \cdot C_{23}H_{16}O_4N_3S$ (aus SCHÄFFERscher S.). Rote Krystalle aus A.,

färbt braungelb. — *Na-Salz des γ-Stilbazol-o-azo-α-naphthols*, $Na \cdot C_{23}H_{17}ON_2$. Blättchen, färbt hellgelb. — *Na-Salz der γ-Stilbazol-o-azo-α-naphtholmonosulfosäure*, $Na \cdot C_{23}H_{16}O_4N_2S$. Gelber Farbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4860—63. 7/12. [27/11.] 1907. Breslau. Landw.-technol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Frank Buckney u. Humphrey Owen Jones, *Die optische Aktivität der cyclischen Ammoniumverbindungen.* (Kurzes Ref. nach Proc. Cambridge Philos. Soc.: C. **1907**. I. 820.) *Methylchinolinium-d-camphersulfonat*, aus dem Jodid dargestellt, bildet Krystalle aus Essigester, F. 118°, $[M]_D$ = 48,5—50°. — *Benzylchinoliniumjodid*, Krystalle, F. 135°; d-Camphersulfonat, Krystalle aus Essigester, F. 120°, $[M]_D$ = 48,4°. — *l-Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{23}H_{32}O_4NBrS$, kleine, farblose Prismen, F. 164°; $[M]_D$ = 195—202°; hieraus für das basische Ion berechnet $[M]_D$ = —75° bis —77°. — *d-Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonat*, Nadeln, F. 153,5°; $[M]_D$ = 342,9—343,9°; für das basische Ion ber. $[M]_D$ = + 73,4°; die Reindarstellung der aktiven Jodide gelang nicht. — *Benzylkairolinium-d-camphersulfonat*, Krystalle aus einem Gemisch von Essigester und Toluol, F. 166—167°, ll. in Essigester, Aceton; $[M]_D$ = 49,7 — 52°; d-Bromcamphersulfonat, Krystalle aus Essigester und Toluol, F. 176°; beim Umkrystallisieren aus Essigester und Aceton oder Amylacetat bei höheren Temperaturen wurden zwar Fraktionen mit etwas größeren Werten für $[M]_D$ erhalten, doch konnte der Beweis für eine eingetretene Spaltung nicht geführt werden; ebensowenig ergab die Fraktionierung des nicht gut krystallisierenden sauren Tartrates (vgl. HOMER, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 196; C. **1907**. I. 798) ein Resultat. — *Äthylkairolinium-d-camphersulfonat*, Krystalle aus Aceton + Toluol, F. 70°, $[M]_D$ = 47—52°. — *n. Propylkairoliniumjodid*, $C_{12}H_{20}NJ$, aus molekularen Mengen von Kairolin und Propyljodid bei 100°, Tafeln aus A. + Ä., F. 132—133°; das d-Camphersulfonat krystallisiert schlecht; d-Bromcamphersulfonat, Krystalle aus Aceton oder Essigester, F. 177—178°, $[M]_D$ = 286—290°; Chloroplatinat, orange Prismen, F. 216° (Zers.), bei 210° tritt Dunkelfärbung ein, swl. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 234 bis 235. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1821—26. Nov. 1907. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Fritz Ullmann, Walter Bader u. Hans Labhardt, *Über die Umwandlung von Acridon in Phenylacridinderivate.* Acridon läßt sich in Ggw. von $POCl_3$ mit Dimethylanilin zu *Dimethylaminophenylacridin* kondensieren:

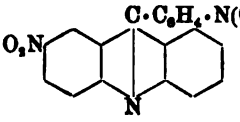
I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]\\N\end{matrix}>C_6H_4$.

Aus den Farbenrkk. und aus der Analogie mit anderen Kondensationen ergibt sich, daß in obiger Verb. die Dimethylaminogruppe in p-Stellung zum Acridinkohlenstoffatom steht. An Stelle von Dimethylanilin können das entsprechende Diäthylderivat und für das Acridon nitrierte Acridone verwendet werden. — Beim Erwärmen von Acridon mit Dimethylanilin und $POCl_3$ auf dem Wasserbade wird das *4'-Dimethylamino-9-phenylacridin* (I.) erhalten; gelbe Nadeln aus Amylalkohol, schm. bei 279° nach vorherigem Sintern; swl. in Lg., wl. in A., l. in Bzl., ll. in sd. Amylalkohol; die gelbe, alkoh. Lsg. fluoresciert grün, die Bzl.-Lsg. blaugrün; die Lsgg. in kons. H_2SO_4 und in verd. Mineralsäuren sind gelb gefärbt und fluorescieren grün; die violettrote essigsaure Lsg. färbt sich beim Verdünnen mit W. weinrot und scheidet auf Zusatz von NH_3 die Base in gelben Flocken ab. — Das *4'-Diäthylamino-9-phenylacridin*, $C_{23}H_{22}N_2$, wird mittels Diäthylanilin analog der Dimethylaminoverb. gewonnen; gelbbraune Prismen aus Lg., F. 197°; wl. in Ä.,

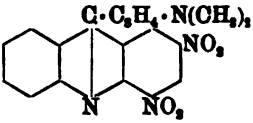
l. in sd. A. und ll. in sd. Bzl. mit gelber Farbe; die violettrote Lsg. in Essigsäure wird beim Verdünnen mit W. gelb und fluoresciert grün.

Zur Darst. des *2-Nitroacridons*, $C_{13}H_8O_3N_2$, wird die m-Nitrodiphenylaminocarbonsäure zunächst in das entsprechende Säurechlorid übergeführt u. aus diesem durch wasserfreies $AlCl_3$ Salzsäure abgespalten. Das Nitroacridon krystallisiert aus Nitrobenzol in gelben, wl. Blättchen, die oberhalb 360° schm. — Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $POCl_3$ auf dem Wasserbade gibt das Nitroacridon das *2-Nitro-4'-dimethylamino-9-phenylacridin* (II.); granatrote Tafeln aus Bzl. + Lg., F. 255°, swl. in Lg. und Ä., wl. in sd. A.; die gelbrote alkoh. Lsg. fluoresciert grün und färbt sich auf Zusatz von HCl gelb; die orangegelbe Lsg. in Toluol, sowie die Lsgg. in verd. Mineralsäuren fluorescieren grün. — Zur Darst. des *2,4-Dinitroacridons*, $C_{13}H_7O_5N_3$, kocht man 2',4'-Dinitrodiphenylamin-2-carbonsäure mit Bzl. und PCl_5 bis zur vollständigen Lsg., trägt in die abgekühlte Lsg. wasserfreies $AlCl_3$ ein u. erhitzt bis zur Beendigung der HCl-Entw. Das Dinitroacridon wird aus Nitrobenzol in orangegelben, swl. Blättchen erhalten, die oberhalb 360° schm.; unl. in NH_3, l. in w. verd. NaOH mit roter Farbe; die gelbe Lsg. in kons. H_2SO_4 zeigt keine Fluorescenz. — Na-Salz. Rote Blättchen. — Beim Erwärmen des Dinitroacridons mit Dimethylanilin und $POCl_3$ auf dem Wasserbade entsteht das *4'-Dimethylamino-9-phenyl-2,4-dinitroacridin* (III.); dunkelgefärbte Blättchen aus

II.



III.



Toluol oder aus kons. HCl + W., violette Nadeln aus Eg. + W., swl. in A. mit weinroter Farbe, die auf Zusatz von HCl in Gelb umschlägt; l. in sd. Toluol oder Eg. mit roter, schwach blaustichiger Farbe; die orangegelbe Lsg. in kons. H_2SO_4 fluoresciert grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4795—99. 7/12. [21/11.] 1907. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Charles Moureu u. Amand Valeur, *Über zwei isomere Methylspartеine.* Das durch Zers. des α-Methylspartеiniumhydrats erhältliche rohe Methylspartein, $[\alpha]_D$ = ca. —25°, scheint zu 10% aus Spartein und zu 90% aus einem Gemisch von α- u. β-Methylspartein zu bestehen. Unterwirft man dieses Prod. der Einw. von CH_3J in methylalkoh. Lsg., so entziehen sich etwa 30% der Methylierung; diese Fraktion besteht aus reinem α-Methylspartein. Die fraktionierte Krystallisation der aus dem rohen Methylspartein gewonnenen Dijodhydrate führt leicht zum Dijodhydrat des α-Methylspartеins; die Mutterlaugen enthalten eine nahezu inaktive Base. Wird das rohe Methylspartein auf dem Wasserbade mit einem geringen Überschuß an n. H_2SO_4 erhitzt, so isomerisiert sich nur das Sulfat des α-Methylspartеins in Sulfomethylat; durch Fraktionieren der Monojodhydrate der nicht isomerisierten Basen läßt sich das β-Methylspartein in reiner Form gewinnen. — *α-Methylspartein*, $C_{15}H_{25}N_2(CH_3)$, Krystalle, F. 30—31°, Kp_{11}. 178—179° (korr.), ll. in A. und Ä., wl. in absol. Holzgeist, $[\alpha]_D$ = —55° 4' in absol. alkoh. Lsg., ziemlich luftbeständig, Geruch sehr schwach. Das Dichlorhydrat ist sehr zerfließlich, $C_{15}H_{25}N_2(CH_3)\cdot 2HCl\cdot PtCl_4 + 3H_2O$, mikrokrystallinisch, zers. sich bei 247°. $C_{15}H_{25}N_2(CH_3)\cdot 2HJ$, aus dem Sulfat und KJ, Nadeln, wl. in k. W. und A., leichter in der Hitze, $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = —38° 3'. Pikrat, $C_{15}H_{25}N_2(CH_3)\cdot 2C_6H_3O_7N_3$, amorphes Pulver.

β-Methylspartein, $C_{15}H_{25}N_2(CH_3)$, farblose Fl. von lauchartigem Geruch, $Kp_{16,5}$. 181—183° (korr.), $[\alpha]_D$ in absol. alkoh. Lsg. = +3° 9', weniger luftbeständig als das α-Isomere. $C_{15}H_{25}N_2(CH_3)\cdot HJ + 2H_2O$, Krystalle, F. des wasserfreien Salzes

77—78°, $[\alpha]_D$ des wasserfreien Salzes = —32° 2′ in wss. Lsg., = —28° 2′ in methylalkoh. Lsg. $C_{15}H_{26}N_2(CH_3)\cdot 2HJ$, Krystalle, $[\alpha]_D$ = —13° 5′ in methylalkoh. Lsg. $C_{15}H_{26}N_2(CH_3)\cdot 2HCl\cdot PtCl_4 + 3H_2O$, mkr. Krystalle aus verd. HCl, F. 230°. $C_{15}H_{26}N_2(CH_3)\cdot 2C_6H_3O_7N_3$, amorphes Pulver, F. 94—95°.

Das *α*- und *β*-Methylspartein sind ungesättigte Basen, die $KMnO_4$ in saurer Lsg. bei 0° energisch reduzieren. Beide sind am N methyliert. Nur das *α*-Methylspartein vermag sich unter gewissen Bedingungen in gesättigte Verbb. zu isomerisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 929—30. [25/11.* 1907.) DÜSTERBEHN.

C. Paal und Gustav Kühn, *Über Pyridasinsynthesen. V. Diphenylpyridasinderivate.* (Vergl. PAAL und KOCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2538 u. **37**. 4382; C. **1903**. II. 727 und **1905**. I. 104.) Nach CURTIUS (Journ. f. prakt. Ch. [2] **50**. 519) reagiert Diacetbernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat in alkoholische Lösung unter B. von Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester, während nach BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4311; C. **1903**. I. 335) in essigsaurer Lsg. der isomere N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester entsteht; auch der Monocarbonsäureester des Acetonylacetons zeigte nach KORSCHUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2183; C. **1904**. II. 239) ein ähnliches Verhalten. Diese Rkk. sind nicht allgemeiner Natur; denn nach Verss. der Vff. kondensiert sich Hydrazinhydrat in alkoh., sowie in essigsaurer Lsg. mit Phenacylbenzoylessigester (Diphenacylcarbonsäureester) zu einem Dihydropyridazinderivat. Die von BORSCHE u. SPANNAGEL (LIEBIGs Ann. **331**. 298; C. **1904**. II. 44) untersuchte Einw. von Phenylhydrazin auf diesen Ester hatte weder zu Pyridazin-, noch zu N-Aminopyrrolderivaten geführt.

Wird *Phenacylbenzoylessigester* in alkoh. Lsg. mit *Hydrazinhydrat* versetzt, so krystallisiert das *Monohydrazon des Esters* $C_{19}H_{20}O_3N_2$ aus. Aus A. und W. gelblichweiße Nadeln, F. 125—126°, in der Wärme in den meisten organ. Lösungsmitteln l., außer in Lg. und PAe. Die Konstitution ist wahrscheinlich I., denn es

I. $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$ II. $C_6H_5\cdot C(:N-N=C\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOC_2H_5$ III. $C_6H_5\cdot C(:N-N=C\cdot C_6H_5)\cdot CH=C\cdot COOC_2H_5$

geht bei längerem Aufbewahren bei oftmaligem Umkrystallisieren aus h., organ. Lösungsmitteln, oder rascher beim Erhitzen über den F. unter H_2O-Abspaltung nahezu quantitativ in II., den *3,6-Diphenyl-4,5-dihydropyridazin-4-carbonsäureester* $C_{19}H_{18}O_2N_2$ über; aus verd. A. grüngelbe Nadeln, F. 117°, ll. in h. A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg., fast unl. in W. Dieser Ester entsteht auch, und zwar in ca. 70% Ausbeute, wenn man auf Phenacylbenzoylessigester direkt in Eisessiglösung Hydrazinhydrat einwirken läßt; die B. eines isomeren N-Aminopyrrolderivates konnte im Gegensatz zum Diacetbernsteinsäureester nicht beobachtet werden. — *3,6-Diphenyldihydropyridazin-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $(C_6H_5)_2C_4H_2N\cdot COOH$; entsteht sowohl durch Verseifung des vorstehenden Esters als auch aus dem Monohydrazon des Phenacylbenzoylessigesters (s. o.) mit alkoh. Kali. Sie besitzt basische Eigenschaften, ist l. in verd. Mineralsäuren u. überschüssiger Essigsäure, sll. in A. u. den meisten organ. Lösungsmitteln. Aus wenig sd. A. + viel h. W., ebenso aus Chlf. und Ä. weiße Nadeln, F. 205—206°, wasserfrei, Ausbeute nicht ganz quantitativ, da bei Verseifung des Esters geringe Mengen noch nicht näher untersuchter Nebenprodd., bei der Darst. aus dem Monohydrazon auch 3,6-Diphenylpyridazin entsteht. Die Verss., die S. in 3,6-Diphenyldihydropyridazin und CO_2 zu spalten, schlugen fehl. Durch Erhitzen ihres amorphen, weißen, swl. Ag-Salzes u. Extraktion des dunkelgefärbten Rückstandes mit A. ließ sich eine geringe Menge 3,6-Diphenylpyridazin isolieren. Daß bei der Verseifung eine Verschiebung der Doppelbindungen nicht

stattgefunden hatte, wurde durch die Wiederherstellung des Esters (s. o.) aus der S. bewiesen. — *3,6-Diphenylpyridazin-4-carbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{16}O_2N_2$ (III.), entsteht durch Oxydation des Dihydroesters mit salpetriger S. Er ist ll. in Ä., A., Chlf., Eg., Bzl. u. sd. Lg., fast unl. in W.; weiße Nadeln, F. 98—99°. Bei reinem Ausgangsmaterial ist die Ausbeute quantitativ, enthält das Dihydroderivat noch Monohydrazon (s. o.), so resultieren als Nebenprodd. zwei höhermolekulare, noch nicht näher untersuchte Prodd.; das eine bildet weiße Nadeln, F. 235°, das andere goldgelbe Tafeln, F. 275°. Beide zeigen saure Eigenschaften, und lösen sich beim Erwärmen in verd. NaOH und Na_2CO_3; von dem Pyridazinester lassen sie sich mittels Lg. oder Sodalsg. trennen. — *3,6-Diphenylpyridazin-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4HN_2 \cdot COOH$, entsteht durch Verseifung vorstehenden Esters mit alkoh. Kali. Aus h., wss. A. weiße Nadeln, F. 220—221° unter Gasentw., frei von Krystallwasser und A. Im Gegensatz zur Dihydrosäure zerfällt sie beim Schmelzen leicht in das schon bekannte *3,6-Diphenylpyridazin* (Paal u. Schulze, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3784 und 3795; C. **1901**. I. 386 u. 388 und Paal und Dencks, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 491; C. **1903**. I. 653) u. CO_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4598—4604. 23/11. [11/11.] 1907. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Busch.

A. Ostrogovich u. **T. Silbermann**, *Einwirkung der Halogene auf aromatische Amine und ihre Anwendung bei der Synthese gewisser Farbstoffe.* Jod, Brom und Chlor reagieren mit Anilin bei 140—180° unter B. von Farbstoffen, die zur Klasse der *Induline* gehören. — Unterwirft man ein Gemisch von Anilinchlorhydrat und α-Naphthylamin der Einw. von J bei Ggw. von etwas Anilin, so resultiert eine Substanz vom Charakter des Rosindulins. — Durch Erhitzen von p-Toluidin mit Anilin und Jod auf 140—180° erhält man *p-Rosanilinjodhydrat*. (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresci **16**. 120—26. Mai-Aug. 1907. Bukarest. Org.-chem. Univ.-Lab.) Henle.

A. Ostrogovich und **T. Silbermann**, *Anilinoxydationen mit Halogensäuren.* Bei Ggw. von Mineralsäuren wird *Anilin* sowohl durch Chlorsäure, wie auch durch Brom- oder Jodsäure zu Anilinschwarz oxydiert. Bei Ggw. von Essigsäure wird Anilin durch Chlorsäure nur sehr wenig angegriffen, durch Bromsäure dagegen in *Dianilinochinonanil*, und durch Jodsäure in *Azophenin* übergeführt. — Zur Darst. von Dianilinochinonanil löst man 20 g Anilin in 125 ccm Eg. und 150 ccm W., fügt 12,5 g $KBrO_3$ in 350 ccm W. hinzu und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad; die Verb. krystallisiert aus Aceton u. Bzl. in braunroten Nadeln vom F. 202 bis 203° u. ist ll. in Aceton, Bzl., wl. in Ä. Als Nebenprod. tritt Dianilinochinon auf. Durch Schmelzen von Dianilinochinonanil mit Anilinchlorhydrat u. Anilin erhält man einen blauen, in W. unl., in A. l. Indulinfarbstoff; verwendet man *p-Phenylendiamin* an Stelle von Anilin, so resultiert ein blauvioletter, wasserlösl. Indulinfarbstoff. — o- und p-Aminophenol sowie p-Phenylendiamin verhalten sich bei der Oxydation mit $KBrO_3$ in essigsaurer Lsg. dem Anilin analog. — Versetzt man eine Lsg. von 8 g Anilin in 50 ccm Eg. und 50 ccm W. mit einer Lsg. von 2,5 g KJO_3 in 25 ccm W., so fällt zunächst Anilinjodat aus: weiße Schuppen, die bei 112° explodieren. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht das Jodat in Lsg., und es scheidet sich allmählich Azophenin aus; dasselbe krystallisiert aus Toluol in granatroten Blättchen vom F. 236—237°. (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresci **16**. 127—33. Mai-Aug. 1907. Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) Henle.

A. Ostrogovich und **T. Silbermann**, *Zur Erklärung der Indulinentstehung.* Durch Erhitzen mit überschüssigem Anilinsalz auf ca. 180° wird *Anilinschwarz* quantitativ in Induline umgewandelt; hieraus und aus anderen Beobachtungen

ziehen die Vff. den Schluß, daß die Entstehung von Indulinen bei der oxydativen Anilinschmelze in Ggw. von Mineralsäuren der intermediären B. von Anilinschwarz zuzuschreiben ist. (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresci **16**. 133—41. Mai-Aug. 1907.) HENLE.

Alfred Reh, *Über die Polypeptidphosphorsäure (Paranucleinsäure) des Caseins.* Der P-haltige Komplex des Caseins läßt sich aus der durch Pepsinverdauung erhaltenen Lsg. durch Uranylacetat als konstant zusammengesetzter Nd. ausfällen. Die erhaltene Substanz hat die Eigenschaften einer Polypeptidphosphorsäure, bezw. eines Gemenges solcher SS. Bei der Hydrolyse entstehen neben Phenylalanin, Alanin, Trioxydiaminododekansäure (?) und Tyrosin (?) als Hauptspaltprodd. Lysin, Arginin, Histidin, Leucin, Isoleucin, Valin, Glutaminsäure, Prolin u. Asparaginsäure. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 1—18. Dez. 1907. Straßburg. Physiol. chem. Inst.) LÖB.

Ivar Bang, *Zur Charakteristik der Guanylsäure.* Vf. führt die Beobachtungen von v. FÜRTHs und JERUSALEMs (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 174; C. **1907**. II. 923), die den vom Vf. gefundenen Unterschied der *Pankreasnucleinsäure* (Guanylsäure) gegenüber anderen tierischen Nucleinsäuren nicht bestätigt hatten, auf die Wahl unzweckmäßiger Versuchsbedingungen bei v. FÜRTH u. JERUSALEM zurück. Eine Nachprüfung der gleichfalls bestrittenen Abspaltung von Glycerin erscheint Vf. selbst wünschenswert. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 76—78. Dez. [Sept.*] 1907. Lund Medio.) LÖB.

Physiologische Chemie.

Julius Stoklasa, *Alkoholische Gärung in den Pflanzen- und Tierzellen.* Vf. gibt eine allgemeine Übersicht über die von ihm und seinen Schülern in den letzten 5 Jahren veröffentlichten Arbeiten über die Isolierung gärungserregender Enzyme aus pflanzlichen und tierischen Organen und wendet sich gegen die abfällige Kritik dieser Unterss. seitens anderer Autoren. (Chem.-Ztg. **31**. 1228—30. 11/12. 1907. Prag. Chem.-physiol. Versuchsstation an der böhm. techn. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Hugo Müller, *Das Vorkommen des Quercits in den Blättern von Chamaerops humilis.* In den Blättern dieser Palmenart kommt *Quercit*, $C_6H_{12}O_6$, $[\alpha]_D = + 23{,}9°$, vor, der identisch mit dem Quercit der Eicheln ist; die trockenen Blätter enthalten 1,35% Quercit. Zu seiner Isolierung werden die zerkleinerten Blätter mit sd. W. ausgezogen; die erhaltene Lsg. wird zuerst mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit u. eingedampft, bis der Quercit auskrystallisiert. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 218. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1766 bis 1767. Nov. 1907.) FRANZ.

Hugo Müller, *Cocosit, ein Bestandteil der Blätter von Cocos nucifera und Cocos plumosa.* In den Blättern von Cocos plumosa u. Cocos nucifera, wie auch in der sogenannten Cocosnußmilch findet sich ein Isomeres des Inosits, das *Cocosit* genannt wird. Seine Isolierung aus dem wss. Auszug der Blätter ist nicht so einfach wie die des Quercits (vgl. vorst. Ref.), da harzige Stoffe seine Abscheidung hindern. Am besten verfährt man so, daß man den h. Auszug durch Kalkmilch von harzigen, pektinähnlichen u. gefärbten Stoffen befreit u. das Filtrat von dieser Fällung auf dem Wasserbade einengt; dann fügt man eine h. konz. Barytlösung

hinzu und kocht einige Zeit: anfangs entsteht ein dunkelgelber Nd., darauf ein schwerer und hellerer, der besonders reich an Cocosit ist. Der Nd. wird heiß ausgewaschen, in W. suspendiert u. mit CO_2 zers.; das Filtrat wird bis zur eintretenden Krystallisation des Cocosits eingedampft. $C_6H_{12}O_6$ bildet kurze, derbe, monokline (**T. V. Barker**: a : b : c = 1,7942 : 1 : 0,7656; β = 117° 12′) Krystalle aus W., F. 345—350°, D. 1,66, unl. in Methylalkohol, A., Ä., Bzl., Chlf. u. anderen Mitteln; bildet Metallderivate u. Ester; reduziert nicht FEHLINGsche Lsg., aber ammoniak. Ag-Lsg. beim Kochen in Ggw. von Alkali; Brom scheint nur sehr langsam zu reagieren, eine deutliche Rk. tritt erst auf Zusatz von Eisen ein; Cocosit gibt die SCHERERsche Inositrk., wird wie Inosit durch H_2O_2 in Ggw. von Ferrosalz zu Rhodizonsäure oxydiert und verhält sich gegen HBr in Eg. wie Inosit (vgl. folg. Ref.). Die K-Verb. entsteht, wenn man das Gemisch der wss. Lsg. von Cocosit u. der alkoh. Lsg. von Kaliumäthylat einengt u. über Kali stehen läßt; sie bildet kurze Prismen, welche bei 100°, vielleicht unter Wasserverlust, Glanz und Durchsichtigkeit verlieren; wird durch Wasser zers. Die beständigere Na-Verb., $C_6H_{11}O_6Na \cdot H_2O$, krystallisiert aus dem Gemisch einer h. wss. Cocositlsg. u. einer methylalkoh. Lsg. von NaOH beim Erkalten aus. Die Ba-Verb., kleine Nadeln, ist in h. W. weniger l. als in k. u. scheidet sich beim Erwärmen des Gemisches von Barytwasser u. einer k. wss. Cocositlsg. ab. Eine k. wss. Cocositlsg. löst bei Zusatz von Kalkmilch etwas Kalk; erwärmt man aber mit überschüssiger Kalkmilch, so wird der Cocosit fast völlig gefällt. — *Cocosithexaacetat*, $C_6H_6O_6 \cdot (C_2H_3O)_6$, beim mehrstdg. Kochen von 5 g Cocosit mit 50 ccm Essigsäureanhydrid u. 1,5 g Chlorzink erhalten, bildet monokline (**T. V. Barker**: a : b : c = 0,9222 : 1 : ?; β = 97° 33′) Prismen aus Essigsäureanhydrid, F. ca. 300°, D. 1,36, swl. in A. u. anderen Mitteln; wird beim Kochen mit methylalkoh. $Ba(OH)_2$ verseift. — *Cocositbenzoat*, $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$, entsteht beim 5-stdg. Kochen von 0,5 g feingepulverten Cocosits mit 5 ccm Benzoylchlorid; farblose Krystalle, welche erst über 360° schm. u. swl. sind. — Löst man 4 g Cocosit in 10 ccm rauch. HNO_3 u. fügt zur Lsg. 10 ccm rauch. H_2SO_4, so scheidet sich ein *Nitrat* ab, das durch Eintragen des Reaktionsgemisches in Eiswasser isoliert wird; es liegt wahrscheinlich das Pentanitrat vor, das aus Essigsäureanhydrid in schönen Rhomboedern krystallisiert; swl. in gewöhnlichen Mitteln, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., unter Explosion; zerfällt bei langem Aufbewahren. — Rauch. H_2SO_4 reagiert nur sehr langsam; zwei verschiedene Ba-Salze von Cocositsulfosäuren wurden beim Auflösen von 3 g Cocosit in 20 ccm rauch. H_2SO_4 erhalten, indem man nach längerem Stehen mit Eis u. W. verd., mit $BaCO_3$ sättigte und das Filtrat vom $BaSO_4$ eindampfte. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 219. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1767—80. Nov. 1907.)

FRANZ.

Hugo Müller, *Inosit*. Die Schwierigkeit, größere Mengen Cocosit (vgl. vorst. Ref.) zu beschaffen, ließ es wünschenswert erscheinen, einige Rkk. zunächst am leichter zugänglichen isomeren *Inosit* zu studieren; es handelt sich um die Einw. von HBr auf Inosithexaacetat und die von H_2O_2 auf Inosit. Zur Darst. des *Inosithexaacetates* erhitzt man je 5 g Inosit mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und 5 g Chlorzink 1 Stunde lang; es bildet monokline (**Barker**: a : b : c = 1,1731 : 1 : 0,4395; β = 101° 58′, Krystalle aus Toluol, D. 1,271. Beim Erhitzen von je 20—40 g des Hexaacetates mit 50—100 ccm einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. erhält man unter verschiedenen Bedingungen immer ein Gemisch von Körpern, aus dem nach dem Behandeln mit A. durch fraktionierte Krystallisation aus der 50fachen Menge A. ein Monobrominositpentaacetat und zwei Dibrominosittetraacetate isoliert werden können. Zuerst scheidet sich das *Monobrominositpentaacetat*, $C_6H_6Br(O_2C_2H_3)_5$, in kleinen Krystallen, F. 240°, ab, unl. in W., l. in Bzl., Toluol, Chlf., Aceton, Eg.; 100 ccm der bei 20° gesättigten alkoh. Lsg. enthalten 0,015 g; 0,5 g lösen sich in

75 ccm sd. A.; methylalkoh. Natriummethylat und alkoh. NH_3 bewirken beim Erhitzen Zers. Nach 6stdg., gelindem Erwämen von 5 g Monobrompentaacetat mit 30 ccm Eg. und 5 g Zinkstaub fällt W. aus dem Rk.-Gemisch die *Verb.* $C_{14}H_{16}O_9$, Prismen aus verd. A., F. 95°, ll. in A., wl. in W., deren B. durch Ersetzung des Br durch H und Austritt einer Acetylgruppe zu erklären ist; ein öliges Nebenprod. der Rk., das nur langsam krystallisiert, wird noch untersucht.

Das eine *Dibrominosittetraacetat*, $C_6H_8Br_2(C_2H_3O_2)_4$, bildet trikline (**Barker**: $a:b:c = 1{,}0644:1:0{,}9153$; $\alpha = 112°\ 10'$, $\beta = 116°\ 7'$, $\gamma = 74°\ 3'$) Prismen aus A., F. 140°, D^{15}_4. 1,713, unl. in W., l. in Eg., Bzl., Toluol, Chlf., Aceton; 100 ccm absol. A., lösen bei 20° 1 g, bei Kp. 62 g; wird beim Kochen mit alkoholischem NaOH oder NH_3 zers. — Die isomere Verbindung bildet rhombische (**Barker**: $a:b:c = 2{,}790:1:0{,}758$) Schuppen aus Toluol, F. 235°, D^{17}_4. 1,693. Beide Isomere liefern bei der Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub Phenol. — Beim Eindampfen des Waschalkohols vom Reaktionsprodukt aus dem Hexaacetat und HBr bleibt eine zähe Masse zurück, welche bei längerem Kochen mit Wasser allmählich in Lösung geht; dampft man diese Lsg. ein, so scheidet sich aus dem bleibenden Sirup *Inositdibromhydrin*, $C_6H_{10}O_4Br_2$, ab, das rhombische (**Barker**: $a:b:c = 0{,}7726:1:0{,}7654$, Tafeln aus W. bildet, F. 210° (Zers.), D^{22}_4. 2,337, ll. in W., wl. in A., Eg. unl. in Ä., Bzl., Aceton; 100 ccm der gesättigten wss. Lsg. enthalten bei 20° 3,15 g, bei 100° 60 g; 100 ccm der gesättigten alkoh. Lsg. bei 20° 0,55 g, beim Kp. 6 g. Wird beim Kochen mit Alkali dunkelbraun gefärbt; reduziert Fehlingsche Lsg.

Wasserstoffsuperoxyd reagiert mit Inosit oder Cocosit erst nach Zusatz von Ferrosalz, wobei vorübergehend eine tief purpurne Färbung auftritt; bei vorsichtigem Zusatz von H_2O_2 kann jede CO_2-Entw. vermieden werden. Fällt man dann die entstandene Oxalsäure mit Calciumacetat und dampft das Filtrat im Vakuum ein, so erhält man einen Rückstand, der sich an der Luft rot färbt, dessen wss. Lsg. Fehlingsche Lsg. reduziert, und aus dem rhodizonsaures Barium erhalten werden kann. Bei der Oxydation des Inosits mit einer ammoniakalischen Lsg. von Silbercarbonat wurde nur Oxalsäure erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 219. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1780—93. Nov. 1907. Royal Institution. Davy-Faraday Lab.) Franz.

D. Iwanowski, *Über die Ursachen der Verschiebung der Absorptionsbänder im Blatt.* Das Absorptionsspektrum lebender Blätter fällt mit dem der Chlorophyllsg. nicht vollständig zusammen. Als Ursache nahm man an entweder, daß das Spektrum lebender Blätter ein Spektrum des festen Chlorophylls sei, oder daß die Chloroplasten zwar gel. Chlorophyll enthalten, aber in einem Lösungsmittel von großem Dispersionsvermögen. Durch zahlreiche quantitative Verss. konnte Vf. nachweisen, daß das Spektrum lebender Blätter im wesentlichen reproduziert wird, wenn man eine alkoh. Lsg. von Chlorophyll mit W. stark verd. und einige Tropfen $MgSO_4$- oder einer anderen neutralen Salzlsg. hinzufügt. Es entsteht ein feinkörniger, längere Zeit in Suspension verharrender Nd., welcher, direkt in der ursprünglichen Emulsion oder nach Zusatz von Gelatine untersucht, das Blattspektrum zeigt. Ein Zusatz von $BaSO_4$ zu der Chlorophyllsg., bei der nur ein $BaSO_4$-Nd. suspendiert ist, führt nicht zu dem Blattspektrum. Vf. schließt daraus, daß das Chlorophyll im Stroma der Chloroplasten in feineren isolierten Körnern enthalten sei, so daß sich das Reflexionsspektrum derselben mit dem Absorptionsspektrum des gelösten Chlorophylls kombiniert und hierin die Ursache der Bandverschiebung zu sehen sei. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 416—24. 27/11. [4/9.] 1907.) Löb.

Julius Stoklasa, unter Mitwirkung von **Adolf Ernest** und **Karl Chocensky**,

Über die Atmungsenzyme im Pflanzenorganismus. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **10**. 817—71. Nov. 1907. Prag. K. K. böhmisch-technische Hochschule. Chem.-physiol. Vers.-Stat. — C. **1907**. I. 744. 1275. 1750.) BRAHM.

J. Kovchoff, *Enzymatische Eiweißzersetzung in erfrorenen Pflanzen.* Aus seinen Verss. an Weizenkeimlingen, Erbsensamen, an etiolierten Stengelgipfeln und Blättern von Vicia Faba, sowie an grünen Blättern derselben Pflanze zieht Vf. den Schluß, daß das proteolytische Enzym durch Erfrierung der Pflanzen nicht zerstört wird, daß aber seine Tätigkeit in einigen Fällen durch Saccharose abgeschwächt wird. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 473—79. 27/11. [22/10.] 1907. St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) LÖB.

M. Leprince, *Beitrag zur chemischen Kenntnis der Mistel* (*Viscum album*). Vf. hat in der Mistel außer dem Viscachutin und der Viscinsäure ein Alkaloid, ein Glucosid, einen ebenfalls wirksamen Harzkörper und eine Oxydase aufgefunden. Zur Isolierung des *Alkaloids* maceriert man 25 kg getrockneter = 100 kg frischer Mistel zunächst 48 Stunden mit einem Gemisch von 100 l 95%ig. A. und 1 kg HCl, darauf 24 Stunden mit 75 l 95%ig. A., preßt ab, engt die vereinigten alkoh. Auszüge im Vakuum zum fl. Extrakt ein, macht dieses mit Soda stark alkal. und destilliert dasselbe, bis keine alkal. Dämpfe mehr übergehen. Das gelbliche, nicotin- oder conicinartig riechende Destillat neutralisiert man genau mit H_2SO_4, dampft es im Vakuum ein, trocknet die zurückbleibende Krystallmasse und behandelt sie wiederholt mit sd. 98%ig. A. in Ggw. von Tierkohle. Das auf übliche Weise gewonnene Chlorhydrat, eine sehr zerfließliche Krystallmasse, ll. in W., A., Holzgeist, Aceton, unl. in Ä., Essigester, Chlf. und Bzl., schm. auf dem Wasserbade, färbt sich an der Luft rasch und entwickelt beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyrroldämpfe; Ausbeute 1,6 g. Die diesem Chlorhydrat zugrunde liegende flüchtige Base besitzt die Zus. $C_6H_{11}N$. $(C_6H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbliche, glimmerartige Blättchen, die sich bei 230° schwärzen und bei 250° unter Zers. schm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 940—41. [25/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

René Gaultier und **J. Chevalier**, *Physiologische Wirkung der Mistel* (*Viscum album*). Die von GAULTIER vor einiger Zeit am Krankenbett festgestellte blutdruckvermindernde Wrkg. des wss. Mistelextraktes wird von den Vff. an Warm- und Kaltblütern eingehend studiert. Diese hypotensive Wrkg. ist auf eine Beeinflussung des vasomotorischen Nervensystems zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 941—42. [25/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

A. B. Stevens und **L. E. Warren**, *Poison Sumac*, Poison dogwood, Poison elder etc. sind Namen für *Rhus vernix L*, (Rhus venenata De Candolle) Fam. Anacardiaceae. Vff. beschreiben die Pflanze u. teilen mit, was über die Zus. ihres Saftes bekannt ist. Ihre eigenen Unterss. beziehen sich auf einen größtenteils im Oktober gesammelten Saft. Vier mittelgroße Bäume lieferten davon im Mittel 8,09 g, wenn man 5—10 cm lange und 5 mm tiefe, horizontale Schnitte in die Bäume machte. Verss. lehrten, daß der Saft der amerikanischen Pflanze als Ersatz für japanischen Lack Verwendung finden könnte. Der Saft reagiert auf Lackmus schwach sauer. D^{30}_{30}. 0,997 62. Die giftigen Eigenschaften des Saftes gehen bei längerem Erhitzen mit Wasser verloren. Über die Löslichkeit in A. und W. gibt untenstehende Tabelle Aufschluß.

Der in A. unl., in W. l. Teil wurde als weißer Nd. vom Aussehen des Akaziengummis erhalten. Er besitzt sehr starke enzymatische Wrkg., färbt frisch hergestellt Guajactinktur tief blau, wird mit Naphthol purpurblau, mit Guajacol in

30 Min. rot. Eine wss. Lsg. des Gummienzyms ist in 96 Stdn. bei 40° nicht imstande, Stärke in reduzierenden Zucker zu konvertieren. Eine Emulsion aus Gummienzym, W. u. den abgetrennten Harzen schwärzt beim Stehen wie frischer Lack. Eine wss. Lsg. des Gummienzyms wird beim Kochen inaktiv. Bei 8-stdg. Kochen mit 2%ig. H_2SO_4 liefert der gereinigte Gummi einen nicht krystallisierbaren und nicht fermentierbaren, rechts drehenden Zucker, der FEHLINGsche Lsg. reduziert, aber ohne Wrkg. auf BARFOEDs Cupriacetatlsg. ist. Der gereinigte Gummi enthält beträchtliche Mengen N, die durch wiederholtes Ausfällen mit A. nicht entfernt werden können. Der in W. unl. Teil enthielt gummi- und schleimartige Substanzen, färbte Guajaclösung blau, war von schokoladebrauner Farbe, geruch- und geschmacklos, ungiftig. Mit 2% H_2SO_4 gekocht, lieferte er Spuren

Tag der Gewinnung	Lösl. in A. „crude resin“	Unl. in A.	Unl. in A.		Wassergehalt (als Differenz)
			Lösl. in W.	Unl. in W.	
20/10. 1905 . . .	80,458	6,134	4,393	1,741	13,408
1/6. 1906 . . .	79,608	5,316	3,371	1,945	15,076
29/8. 1906 . . .	75,892	5,175	3,476	1,699	18,933
20/10. 1906 . . .	84,330	5,699	3,994	1,705	9,971

reduzierenden Zuckers, wohl infolge der Ggw. von Gummi. Er enthielt viel N. Mit verd. KOH gekocht, entstand aus ihm eine harte, braunschwarze, schwer pulverisierbare M. Der in A. l. Teil des Rhus vernix-Saftes war eine dunkle, bernsteinfarbene, ölige, nicht flüchtige Fl. mit dem eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch des Saftes selbst. Er bringt auf Papier eine Art Fettfleck hervor, ohne ein Fett zu sein, reagiert schwach sauer und ist in den üblichen Mitteln für Harze u. Öle l. D^{25}_{25}. 0,9888. Er ist sehr giftig. Er hat weder die Eigenschaften eines Glucosids noch eines Alkaloids. In Chlf.-Lsg. vereinigt er sich sehr heftig mit Br und J unter Entw. von viel HBr u. HJ u. bildet einen harten, schwarzen, glänzenden und anscheinend dauerhaften Lack.

Das Rohharz, „crude resin“, war in Methylalkohol nicht völlig l., so wenig wie in Petroleumbenzin (Kp. unter 50°). Der in Benzin unl. Teil, 15,5% der Gesamtmasse, war eine rotbraune, halbflüssige Masse, die beim Trocknen über H_2SO_4 unter vermindertem Druck sehr klebrig, harzig und steif wurde, aber den Geruch des Rohharzes besaß. D^{25}_{25}. 1,051 67. Sie wurde bei gewöhnlicher Temperatur langsam hart und war nicht giftig. Auf 110° erhitzt, wurde sie fest, dunkelbraun, unl. in allen Mitteln und war außergewöhnlich schwer zu pulverisieren. Zus. 7,527—7,693% H, 74,955—75,129% C, 2,067—2,092% N. Ungetrocknet war der in Benzin unl. Teil l. in A., Chlf., Eg., teilweise l. in Ä. und Methylalkohol, unl. in Glycerin und W. Beim Kochen mit alkoh. Kali lieferte er eine braunschwarze, in W. l. Seife u. eine bräunlichschwarze in W. unl. M., aber kein Glycerin. Als VZ. wurde 286,7—344,2 gefunden. Die Rk. mit Br führte zu einer schwarz gefärbten Verb. — Das in Benzin l. Harz, 79,5% der Gesamtmasse, wurde als eine schöne, klare, bernsteinfarbene, nicht flüchtige Fl., die wie das Originalharz riecht, aber beweglicher ist, erhalten. D^{25}_{25}. 0,9693. Lösl. in Anilin, Amylalkohol, Aceton, Essigäther, Bzl., Benzin, Chlf., CS_2, CCl_4, A., Methylalkohol, Ä. u. Toluol. Optisch inaktiv, sehr giftig. Mit Alkali wird es schwarz und liefert eine braunschwarze, l. Seife. Trocknen ließ es sich nicht. Mit Br u. J entstehen unter Entw. von HBr und HJ schwarze, unl. Verbb. Bei der GRIGNARDschen Rk. mit CH_3MgJ entsteht viel Methan, was auf die Ggw. von OH-Gruppen hinweist. Die entstehende Organomagnesiumverb. schwärzt an der Luft und ist nicht giftig. Methoxyl- und

Äthoxylgruppen enthält das Harz nicht, auch nicht S und Halogen. Die VZ. lag zwischen 238,7 und 321,4.

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entstand mit 122,9% Ausbeute eine hellgelbe, klebrige, steife Fl. von angenehmem Geruch. Dieses Acetat dunkelte mit Alkali und wurde von Br angegriffen, es war nicht krystallisierbar, nicht flüchtig und ungiftig.

Die Benzinlösung wurde erst mit 65%ig., dann mit 85%ig. A. ausgeschüttelt, u. dann ihr Rückstand ebenso wie der aus der Lsg. in 85%ig. A. mit einer alkoh. Lsg. von Pb-Acetat behandelt ohne aber wesentlich verschiedene Resultate zu geben. Ein Teil der entstehenden Pb-Verbb. war in Ä. tief grün l., der in Ä. unl. Teil wurde mit H_2SO_4 in A. behandelt und lieferte ein ungiftiges Öl. Der Rückstand der äth. Lsg. enthielt 37,7% Pb; neben der Pb-Verb., die selbst ungiftig war, aber bei der Behandlung mit H_2S ein hellgelbes, sehr giftiges Öl lieferte, fand sich aber auch noch eine ölige, in A. l., Pb-freie, giftige Substanz. Das Öl aus der in Ä. l. Pb-Verb. verlor, wenn es wieder mit Pb-Acetat gefällt und dann zur Zers. der entstandenen Pb-Verb. mit H_2SO_4 behandelt wurde, seine Giftigkeit. Die Zus. des in Benzin beim Schütteln mit A. gelöst gebliebenen Harzanteils war: 9,461—9,544 H, 76,040—76,203 C und 1,101—1,105 N, die Zus des in 85%ig. A. gegangenen Anteils: 9,571—9,632 H, 78,131—78,380 C und 1,104—1,124 N, und die Zus. der Acetylverb. 8,249—8,342 H, 71,363—71,787 C u. 1,084—1,119 N.

Die *Früchte von Rhus vernix* haben einen langen Durchmesser von 4,91—6,23 mm und einen kurzen von 3,55—5,04 mm, bestehen zu 75,5% aus Steinen u. enthalten viel *Fett*, ca. 20% der steinfreien Frucht. Das *Rohfett der Früchte* ist eine harte, grünlichweiße M. mit schwachem, eigentümlichem Geruch und schwachem, etwas talgartigem, ziemlich unangenehmem Geschmack. D^{25}_{25}. 0,9749. F. 38—39°. VZ. 236,3. Jodzahl 13,105. Unl. in k., zwl. in h. A. Nach dem Umkrystallisieren F. 43,5—45,5°. Hüblzahl 3,39. VZ. 236,7—237,4. Zus. 11,851—11,966 H und 74,806—74,824 C. In der Mutterlauge blieb ein bräunlichgelbes, fl. Öl zurück. Die *Steine* enthielten 0,8489% hellgelbes, geruch- und geschmackloses, ungiftiges, fl. *Fett;* Hüblzahl 130. VZ. 267,7. Vff. stellen dem Fett der Früchte von Rhus vernix L. gegenüber das *Fett der Früchte von Rhus toxicodendron* (R. radicans), das dort zu 33,4% vorhanden ist, mit folgenden Merkmalen: Grünlichweiß, fest, D^{25}_{25}. 0,9577. VZ. 238,55; Jodzahl 30,119; umkrystallisiert aus h. A., hart, weiß, F. 42—42,5°. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 499—522. Nov. [Sept.*] 1907.) LEIMBACH.

Paul Becquerel, *Untersuchungen über das latente Leben der Samen.* Vf. gibt in der Abhandlung eine zusammenfassende Darstellung seiner, auf den im Titel erwähnten Gegenstand sich beziehenden Unterss. Die einzelnen Probleme betreffen die Undurchlässigkeit der Schalen einiger Samenarten, die Wrkg. des A., Ä. und des Chlf., die Einw. niederer Temperaturen, die Lebensdauer, den Gasaustausch der Samen, die Natur des Gasaustausches, die Entwässerung der Samen und die unbegrenzte Erhaltung der Keimfähigkeit. (Ann. des Sciences naturelles: Botanique [9] **5**. 193—311. — Naturw. Rundsch. **22**. 611—14. 5/12. 1907.) RONA.

R. Stigell, *Über den Kulturwert der Samen von verschiedener Größe.* Vf. teilt einige Resultate mit über die Einw. des absol. Samengewichts auf die Entw. der Pflanzen. Die Entw. der Pflanzen steht im Durchschnitt in der Periode des Keimlebens u. in den Anfängen der Produktion im gewissen Verhältnisse zu der Größe des Samenkorns, obgleich die einzelnen Individuen große Abweichungen aufweisen, und selbst dann, wenn die Unterschiede in der Größe verhältnismäßig klein sind. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 637—44. Nov. 1907. Helsingfors. Univ. Hygien. Inst.) BRAHM.

A. Strubell, *Beiträge zur Immunitätslehre: Über Opsonine.* Die Lehre von den Opsoninen stammt von WRIGHT. Nach seiner Erklärung kreisen im Blutserum und Plasma des Menschen Stoffe, die in einer spezifischen Weise auf etwa in den Körper eingedrungene oder in vitro experimentell mit dem Serum zusammengebrachte Bakterien so einwirken, daß durch den Kontakt des Serums mit diesen Bakterien letztere leichter von den hinzugefügten polynucleären Leukozyten (Phagozyten METTCHNIKOFFs) aufgezehrt werden können. Diese Eigenschaft des Serums ist die opsonische (von „opsono" = „ich bereite zum Mahle vor"). Sie ist insofern spezifisch, als für jedes opsonierbare Bakterium ein besonderes Opsonin im Serum sich befindet, welches, durch Vermischung mit diesen Bakterien gebunden, absorbiert wird, während dasselbe Serum für einen anderen Mikroorganismus ungeschwächte opsonische Kraft behält. Vf. erörtert die Rolle der Opsonine für die Immunität u. Therapie der Infektionskrankheiten. (Münch. med. Wchschr. **54**. 2172—76. 29/10. 1907. Dresden) PROSKAUER.

v. Dungern u. Coca, *Über Hämolyse durch Schlangengift.* Das Verhalten des Cobragiftes zu den Blutkörperchen der verschiedenen Tierarten veranlaßte die Vff. zu Verss., die zu dem Resultate führten, daß im Cobragift 2 ganz verschiedene Bestandteile vorhanden sind, von denen der eine nach Art eines hämolytischen Immunkörpers auch in inaktivem Zustande von den Blutkörperchen gebunden und durch Zusatz von frischem Serum hämolytisch gemacht wird, während der andere mit dem Lecithin reagiert und mit diesem zusammen Hämolyse bedingt, ohne für sich allein mit Blutkörperchen in Beziehung zu treten. Der erstere Bestandteil hat also mit der Cobralecithinhämolyse nichts zu tun. Durch Behandlung mit Rinderblut gelingt es, beide Substanzen ohne Verlust vollkommen voneinander zu trennen.

Weitere Verss. zeigten, daß die Hemmung der Hämolyse des Schlangengiftes in $MgCl_2$- u. $BaCl_2$- oder anderen Lsgg. dadurch zustande kommt, daß der aktive Bestandteil nicht auf das Lecithin wirken kann; das eigentliche Cobralecithinhämolysin wird daher nicht gebildet. Der hämolytische Körper selbst, welcher durch die Einw. der betreffenden Substanz des Cobragiftes auf das Lecithin entsteht, ist in $BaCl_2$-Lsg. genau ebenso hämolytisch wie in NaCl-Lsg. In Zuckerlsg. erfährt die Cobralecithinhämolyse gerade die umgekehrte Modifikation. Die fertige hämolytische Substanz wirkt hier schwächer als in den Salzlsgg.

Nach dem Ausfall der Bindungsverss. muß für die Lsg. der Blutkörper ohne Lecithinzusatz eine Lecithinhämolyse angenommen werden. Die Lsg. der in NaCl-Lsg. unempfindlichen Rinderblutkörper in Zuckerlsg. ist dadurch zu erklären, daß das in den Blutkörperchen enthaltene Lecithin leichter in die wirksame hämolytische Substanz umgewandelt wird. Die eigenartigen Erscheinungen in Zuckerlsgg., die man bei der Cobralecithinhämolyse beobachten kann, lassen auch wieder auf einen ganz anderen Mechanismus schließen, als er bei der Blutlsg. durch Immunkörper und Komplement vorliegt.

Aus den weiteren Verss. schließen Vff., daß das durch die Immunisierung erzeugte Antitoxin nur gegen das im Hämolysin enthaltene native Cobragift wirkt, nicht aber gegen das feriige Cobralecithinhämolysin. Es liegt demnach kein Grund vor, dieser Substanz eine Toxinnatur zuzuschreiben. Alle Hypothesen, welche auf dieser Anschauung beruhen, bedürfen der Berichtigung. Man kann annehmen, daß ein Derivat des Lecithins vorliegt, das durch fermentative Abspaltung von Ölsäure entsteht, ohne daß ein Bestandteil des Giftes sich mit dem Lecithinrest verbindet. Aus den verschiedenen Ovolecithinpräparaten wurde auch ohne Cobragift eine hämolytische Substanz erhalten, die sich in bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse in W., A., Ä., Aceton ebenso verhielt, wie das mit Cobragift dargestellte Hämo-

lysin. Nach allem hat das Lecithinhämolysin, das zuerst als Cobralecithinhämolysin nach der Einw. von Schlangengift auf Lecithin zur Beobachtung kam, seine Bedeutung für die Immunitätslehre verloren. Es verdient aber noch immer Interesse als wirksames zellenzerstörendes Derivat einer im Organismus sehr verbreiteten, lebenswichtigen Substanz. (Münch. med. Wchschr. **54**. 2317—21. 19/11. 1907. Heidelberg. Inst. f. exper. Krebsforsch.) PROSKAUER.

Filippo Bottazzi, *Fette und Glykogen in der Leber der Selachoiden.* Vf. folgert aus seinen Unterss.: 1. Die Fettsäuren der Leber der untersuchten Selachoiden — *Torpedo acellata*, *Squatina angelus* und *Scyllium stellare* — zeigten F. 28—29° und E. 24—25°. 2. Der Trockenrückstand der Leber von Scyllium stellare war nach reichlicher Ernährung 51,16% und ist bei längerem Fasten wahrscheinlich noch größer. 3. Die Leber der Selachoiden enthält stets verhältnismäßig geringe Mengen Glykogen (0,927—2,38%), und zwar nur, wenn die Tiere reichlich ernährt waren. Während des Fastens verschwindet das Glykogen alsbald aus der Leber, und da gleichzeitig der Gehalt der Leber an Fett zunimmt, so kann man wohl eine Umwandlung des Glykogens in Fett vermuten. Letzteres ist das Hauptreservematerial der Selachoiden, während das Glykogen, vielleicht auch infolge der gewöhnlichen Art ihrer Ernährung, sich immer nur in geringer Menge bildet u. rasch verbraucht, bezw. in Fett umgewandelt wird. — Diese Unterss. bestätigen jedenfalls den Antagonismus zwischen Fetten und Kohlehydraten in der Leber, indem bei Zunahme der ersteren die letzteren verschwinden u. umgekehrt. Die Leber der Selachoiden enthält ferner noch große Mengen *Eisen*. Die vergleichsweise untersuchte Leber von *Thalassochelys caretta* enthielt im Mittel 5,705% Glykogen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 514—17. 20/10. 1907. Neapel. Physiolog. Lab. der Zoologischen Station.) ROTH-Cöthen.

M. Savarè, *Über das Nucleoproteid der Placenta.* Aus dem NaCl-Extrakt der von Membranen befreiten Placenten wird durch Essigsäure ein Nd. gefällt, der durch Lösen in NH_3 und abermalige Fällung mit Essigsäure gereinigt wird. Durch Behandlung mit A., Ä. und $CHCl_3$ zur Analyse gereinigt, wies die Verb. auf: C 50%, H 7,3%, N 15%, S 1%, P 0,45%. Durch SS. werden aus der Substanz, die die Eiweißrkk. zeigt, Pentosen und wahrscheinlich Purinbasen abgespalten. Die Verb. ist als ein Nucleoproteid aufzufassen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 73—75. Dezember 1907. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) LÖB.

Raffaele Paladino, *Über das spektroskopische und chemische Verhalten des Pigmentsekretes von Aplysia punctata.* Vf. untersucht die Löslichkeitsverhältnisse und das spektroskopische Verhalten der von Aplysia (Seehase) punctata besonders bei wiederholter Reizung secernierten gefärbten Fl. Auch wird der Vers. einer Reindarst. des Farbstoffs, der die Ggw. von N, Fe und vielleicht Mn ergab, in Angriff genommen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 65—70. Dezember 1907. Neapel. Chem. Abt. der Zoolog. Station u. Physiol.-chem. Inst. der Univ.) LÖB.

Ernst Frey, *Die Reaktion der Niere auf Blutverdünnung. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere. VII.* (Cf. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 66; C. **1907**. II. 1985.) Als die Hauptergebnisse der Arbeit hebt Vf. die folgenden hervor. Bei Eingabe von W. in den Magen nichtnarkotisierter Tiere setzt stets eine Wasserdiurese ein, d. h. eine *Harnvermehrung* mit Sinken des osmotischen Druckes des Harnes unter den des Blutes. Bei Einläufen von W. in die Vena jugularis tritt nur dann eine Wasserdiurese ein, wenn man das W. langsam

und in geringer Menge einfließen läßt. Übertreibt man diesen Wassereinlauf, so hört die Absonderung von Harn auf. Von einer Darmvene aus kann es unter diesen Umständen eher zu einer Wasserdiurese kommen. Stets versiegt während des Einlaufes die Harnflut, um erst, wenn überhaupt, nach Beendigung der Wasserzufuhr einzusetzen. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 117—36. 9/11. 1907. Jena. Pharmak. Inst. der Univ.) RONA.

Ernst Frey, *Analogien zur Wasserdiurese; weitere Anhaltspunkte für eine gefäßverengende Wirkung des Wassers auf die Niere. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere. VIII.* Nach intravenösen Wassereinläufen tritt eine Harnverdünnung unter der Konzentration des Blutes dann auf, wenn man vorher dem Tier einen intravenösen Einlauf von 0,9%ig. NaCl-Lsg. gegeben hat, während sonst intravenös gegebenes W. in dieser Menge zur Hemmung der Harnabsonderung führt. In einigen Fällen sinkt auch durch eine Morphingabe bei einem intravenösen Einlauf von 0,9%ig. NaCl-Lsg. der osmotische Druck des Harnes unter den des Blutes. Dasselbe kann bei gleichzeitigen Morphin- und Adrenalingaben eintreten, dagegen hat es sich — nach einem intravenösen Einlauf von physiologischer NaCl-Lsg. — nach Strychnin, Digalen (allein) nicht gezeigt. (Näheres cf. Original.) (PFLÜGERs Arch. der Physiol. **120**. 137—53. 9/11. 1907. Jena. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

Ernst Frey, *Eine Analogie zur Salzdiurese; die Harnvermehrung nach Nervendurchtrennung. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere. IX.* Nach Durchtrennung der Nierennerven tritt eine Diurese ein, bei welcher die Konzentration des Harnes etwas sinkt, aber noch, meist weit, über der des Blutes bleibt. (PFLÜGERs Arch. der Physiol. **120**. 154—65. 9/11. 1907. Jena. Pharmakol. Inst der Univ.) RONA.

Ottorino Bocchi, *Über das Urochrom.* Aus mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigtem und nach 12 Stunden filtriertem Harn läßt sich der Farbstoff mit absol. A. ausziehen und durch fraktioniertes Fällen und Lösen reinigen. Amorphe, rotbraune M., die nicht mit Chromoxyproteinsäure verunreinigt ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 79—80. Dezember 1907. Parma. Inst. f. Pathologie.) LÖB.

Jacques Loeb, *Über künstliche Parthenogenese.* Polemische und kritische Auseinandersetzung mit DELAGE (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 218. 448. 541; C. **1907**. II. 826. 1180. 1704), dem Ungenauigkeit in der Interpretation vorgeworfen wird. Die von DELAGE beobachteten Tatsachen sind vom Vf. schon vor längerer Zeit beschrieben, seine von DELAGE bekämpften Theorien niemals aufgestellt worden. Einzelnes cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 943—46. [25/11.* 1907].) LÖB.

Wolfgang Ostwald, *Über das Vorkommen von oxydativen Fermenten in den reifen Geschlechtszellen von Amphibien und über die Rolle dieser Fermente bei den Vorgängen der Entwicklungserregung.* Vf. weist auf die allgemeine Verbreitung zweier oxydativer Fermente, der Guajacperoxydase u. der Katalase, in den Sperma- u. Eierextrakten. Der Eierextrakt enthält ca. 66% weniger Katalase als der Spermaextrakt; dieser Unterschied im Katalasengehalt ist bei den Geschlechtszellen verschiedener Tiere derselben Spezies annähernd konstant. Spermaextrakte enthalten auch stets mehr Peroxydase als die Eierextrakte. Über die Rolle dieser Fermente bei den Vorgängen der Entwicklungserregung, sowie weitere Einzelheiten cf. Ori-

ginal. (Biochem. Ztschr. **6**. 409—72. 4/11. [24/9.] 1907. Leipzig. Zool. Inst. der Univ.) RONA.

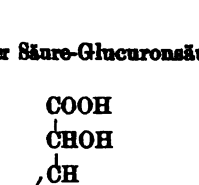
G. Schroeder, *Über den Einfluß des Cyankaliums auf die Atmung von Aspergillus niger, nebst Bemerkungen über die Mechanik der Blausäurewirkung.* Durch das *Cyankalium* wird die Atmung von *Aspergillus niger* ganz bedeutend herabgesetzt. Die Herabsetzung betrifft sowohl die CO_2-Abgabe, wie die O-Aufnahme. Wirkt das Gift nicht zu lange, so kann eine vollkommene Rückkehr zur normalen Atmung erfolgen. Die Wrkg. des Cyankaliums auf die Atmung, im Gegensatz zum Ä., ist eine primäre. (Jahrb. f. wiss. Botanik **44**. 409—81; Naturw. Rundsch. **22**. 600—2. 21/11. 1907.) RONA.

D. Calugareanu, *Die Darmatmung von Cobitis fossilis. II. Mitteilung. Über den Gaswechsel.* Der mittlere und hintere Darm der *Cobitis fossilis* ist ein wirkliches Atmungsorgan. Der Respirationswechsel kann sich bei diesem Tier mit gleicher Intensität durch Darm + Kiemen + Haut, wie durch Kiemen + Haut, wie durch Haut + Darm vollziehen. In der Atmung kommt der Haut wesentlich die Rolle zu, die CO_2 auszuscheiden. Der Darm allein kann als Respirationsorgan nicht den Atmungsbedürfnissen des Organismus genügen, weil derselbe, obwohl er die Absorption einer beinahe ausreichenden Menge O gestattet, doch nicht die Ausscheidung einer entsprechenden Menge von CO_2 zuläßt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 425—50. 22/11. 1907. Bukarest. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

Hans Winterstein, *Über die physiologische Natur der Totenstarre des Muskels. (Versuche am isolierten Säugetiermuskel.)* Als die hauptsächlichsten Versuchsergebnisse sind vom Vf. die folgenden hervorgehoben. Der ausgeschnittene Säugetiermuskel vermag in Ringerlsg. bei einem O-Druck von 2—4 Atmosphären seine Erregbarkeit bei Körpertemperatur (36—38°) bis zu 27 Stdn. nach Entfernung aus dem Tierkörper zu bewahren. Die Totenstarre des Muskels ist eine Erstickungserscheinung, bedingt durch ungenügende O-Versorgung. Bei ausreichender O-Zufuhr tritt überhaupt keine Starre ein; die in Entwicklung begriffene Starre kann durch O-Druck sogleich gehemmt werden. Der Muskel, der bei ausreichender O-Versorgung seine Erregbarkeit in Ringerlösung verloren hat, vermag auch unter den Bedingungen der Erstickung nicht mehr starr zu werden. Auf die bereits eingetretene Starre ist die Zufuhr von O ohne Einfluß; die Erregbarkeit steigt nicht wieder an u. kehrt, wenn sie erloschen war, nicht wieder zurück. — Der Eintritt der Wärmestarre des Froschmuskels kann durch O-Druck nicht verhindert werden. — Außerhalb der Salzlsg. verliert der Säugetiermuskel auch bei ausreichender O-Zufuhr seine Erregbarkeit in ca. 5 Stunden. — Durch Eintauchen in NaCl-Lsg. oder noch besser in Ringerlsg., nicht aber in isotonische Traubenzuckerlsg. vermag er sie sogleich wiederzugewinnen. Die Salze oder Ionen, vor allem das Na, scheinen demnach an dem Stoffwechsel des Muskels teilzunehmen. Die angestellten Beobachtungen sprechen zugunsten der FICKschen Theorie, daß die Muskelkontraktion durch das Auftreten eines intermediären Stoffwechselprod. bedingt wird. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 225—48. Rostock. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Adolf Magnus-Levy, *Über das Auftreten einer Benzoesäure-Glucuronsäureverbindung im Hammelharn nach Benzoesäurefütterung.* Einfuhr großer Mengen (von 30 g pro Tag an) *benzoesauren Natriums* bei Hammeln führt zum Auftreten von *Benzoylglucuronsäure*, $C_{13}H_{14}O_8$, im Harn des Tieres. Es ist Vf. gelungen, die Substanz aus dem Bleiessignd. des Harnes in Form ihres krystallisierenden Strychninsalzes zu isolieren u. ihr Na-Salz darzustellen. Die Verb. gehört in die Reihe

der Säure-Glucuronsäureverbb., sie dreht stark nach rechts, reduziert stark u. gibt ein Osazon; gärt nicht; wahrscheinlichste Konstitution siehe nebenstehend. Im Durchschnitt 3—5tägiger Versuchsreihen wurden nach 30—35 g Benzoesäure täglich 11—17 g der gepaarten Glucuronsäure (13—20% der eingegebenen Benzoesäure), nach 50 g Benzoesäure 33—38,5 g der gepaarten Verb. ausgeschieden. Die Gewinnung der S. beruht auf der Zerlegung des Bleiessigrd. mit H_2S, Ausziehen der freien Benzoesäure im Filtrat durch PAe. und Abtrennung der Hippursäure durch fraktionierte Behandlung mit Ä. (näheres cf. Original). Man erhält so die S. in einer wss. Lsg., aus der sie mit Strychnin in krystallinischer Form dargestellt werden kann. — *Benzoylglucuronsaures Strychnin*, $C_{34}H_{36}N_2O_{10} + 2(?)H_2O$, weiße Krystalle in gut ausgebildeten rhombischen Säulen und Platten. F. unter Zers. 162° (unkorr.) Wl. in k. W., k. A., k. Chlf., ll. in der Wärme. — *Benzoylglucuronsaures Natrium*, $C_{13}N_{12}O_9Na$. 12,5 g Strychninsalz in 400 ccm W. gel. mit der berechneten 1/5-n. NaOH versetzt, das Filtrat vom Strychnin mit Chlf. ausgeschüttelt, bis zur Sirupdicke im Exsiccator eingeengt, in 15 ccm W. gel. und nacheinander mit A., absol. A u. Ä. gefällt. Schneeweißer, lockerer Nd. ohne deutliche Krystallform. Eine 3,25%ig. wss. Lösung dreht im 2 dm-Rohr bei 18° +2,85°, $[\alpha]_D^{20} = +43,86°$. — Die Krystallisation der freien S. ist noch nicht gelungen; wss. Lsgg. drehen ebenfalls stark nach rechts; die starke Rechtsdrehung bleibt auch bei Zusatz von 5—10% H_2SO_4 bestehen. Die Lsgg. geben starke Orcinrk. Die Oxydation lieferte reichliche Mengen zuckersauren Kalkes und zuckersauren Kaliums.



Die bei der *Best.* der freien und der gebundenen *Benzoesäure* durch die Anwesenheit von Benzoylglucuronsäure bedingten Fehler können so vermieden werden, daß man den größten Teil der Hippur- u. Benzoesäure aus dem auf 1/4—1/6 eingeengten Urin mit kleinen Mengen H_2SO_4 fällt u. zur Wägung bringt; das Filtrat vom Nd. enthält dann relativ kleine Mengen dieser SS., die nur wenig Benzoylglucuronsäure bei der Extraktion in den Ä. überführen. Zur Entfernung dieses geringen Anteiles wird jede Ätherportion mit wenig W. gewaschen, im Ätherextrakt ist dann so gut wie keine Benzoylglucuronsäure. (Biochem. Ztschr. 6. 502—22. 4/11. [28/9.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.) Rona.

Adolf Magnus Levy, *Über die Neubildung von Glykokoll. Studien zur Hippursäurefrage.* Bei Einführung von *Benzoesäure* (als Natriumsalz) per os bei Kaninchen u. Hammel wurde 9,5—25% des Gesamt-N im Harn als Glykokoll-N der Hippursäure ausgeschieden. Zur Best. der Hippur- u. Benzoesäure wurden 200—500 ccm Harn mit Mononatriumphosphat schwach angesäuert, auf 1/3—1/5 eingedampft, zum erkalteten Urin einige ccm 20%ig. H_2SO_4 zugegeben, die abgeschiedene Hippur- u. Benzoesäure abgesaugt, mit eisk. W. gewaschen, gewogen, die freie Benzoesäure mit PAe. extrahiert und gewogen. Die Hippursäure ergibt sich aus der Differenz. — Die schwefelsauren Filtrate u. Waschwässer des gewonnenen Nd. werden mit $(NH_4)_2SO_4$ nahezu gesättigt, die amorphen Ndd. abfiltriert, mit kons. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. nachgewaschen, das ca. 200—400 ccm betragende Filtrat im Ätherextraktionsapparat erschöpft, der äth. Rückstand mit NaOH gel., mit H_2SO_4 versetzt und mit PAe. die freie Benzoesäure extrahiert. Die im wss. Rückstand bleibende Hippursäure wird durch Kochen mit starker KOH zerlegt, die freigewordene Benzoesäure nach dem Ansäuern in PAe. gel. und auf Hippursäure umgerechnet. — Die großen Mengen ausgeschiedenen Glykokolls müssen, da im Eiweiß soviel nicht vorgebildet ist, neugebildet sein. Über die chemischen Wege, die vom Eiweiß zum Glykokoll führen können, siehe Original. Betrachtungen über Vorgänge am wachsenden

Organismus machen es wahrscheinlich, daß auch im n. Stoffwechsel ohne Dazwischentreten der Benzoesäure oder anderer Gifte Glykokoll neugebildet werden kann. Woraus jedoch keineswegs der Schluß zu ziehen ist, daß die Verbrennung des Eiweißes zum größten oder auch nur zum größeren Teile über die Durchgangsstufe des Glykokolls erfolge, und daß diese eine Vorstufe des Harnstoffs sei. (Biochem. Ztschr. **6**. 523—40. 4/11. [28/9.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Adolf Magnus Levy, *Über das Verhalten benzoylierter Aminosäuren im Organismus.* Benzoylverbb. von 10 verschiedenen (teils optisch-aktiven) Aminosäuren Kaninchen subkutan injiziert, wurden im Harn unverändert ausgeschieden. Nur die Benzoylverb. einer unbekannten Aminosäure aus der Leucinfraktion einer tryptischen Eiweißverdauung wurde zu Hippursäure oxydiert. Die *Genese der Hippursäure* kann somit nicht auf Zusammentritt der Benzoesäure mit bekannten Aminosäuren u. nachfolgendem negativem Abbau zurückgeführt werden. (Biochem. Ztschr. **6** 541—54. 4/11. [1/10.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.) RONA.

Adolf Magnus Levy, *Über das Verhalten formylierter Aminosäuren im Organismus.* Im Gegensatz zu den benzoylierten Aminosäuren (vgl. vorstehendes Ref.) werden die formylierten im Organismus angegriffen, wenigstens soweit es sich um die natürlich vorkommenden optischen Modifikationen handelt. *Formylglykokoll* wird vollständig gespalten, die Spaltungsprodd. werden zum Teil verbrannt, zum Teil finden sie sich im Harn. *Formyl-d-leucin* wird nicht angegriffen, von 1,5 u. 3,2 g des *Formyl-l-leucins* erhielt Vf. 7 und 19% zurück. Nach Injektion von 4 g eines razemischen Prod. wurden 2,2 g, 1,8 g der d-, 0,4 g der l-Verb. angehörig, ausgeschieden. — Beim Formylglykokoll fand sich freies Glykokoll, bei den Leucinverss. weder Leucin, noch Glykokoll im Harn. — Außerdem fand eine große Ausscheidung ungebundener Ameisensäure (50% der gebunden eingeführten) statt. (Biochem. Ztschr. **6**. 555—58. 4/11. [1/10.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Eduard Pflüger, *Unter gewissen Lebensbedingungen nimmt die in dem lebendigen Tierkörper enthaltene Menge des Glykogens trotz vollkommener, über Monate sich ausdehnender Entziehung der Nahrung fortwährend sehr erheblich zu* (cf. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **119**. 117; C. **1907**. II. 1182 u. J. ATHANASIU, PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **74**. 561; C. **99**. I. 1135). Die ausgedehnten Verss. (Einzelheiten cf. Original) zeigen, daß bei den Kaltblütern (Fröschen) während dauernder Nahrungsentziehung der Glykogengehalt des Körpers innerhalb vieler Wochen außerordentlich stark zunehmen kann. Die Annahme erscheint gerechtfertigt, daß der bei den Warmblütern bis zum Hungertode niemals ganz verschwindende Glykogengehalt seine Erklärung in fortwährender Neubildung (aus Eiweiß oder aus Fett) findet. Was die angewandte Methodik anlangt, so muß, unter Hinweis auf das Original, die vollkommene Übereinstimmung der polarimetrischen und der titrimetrischen Methode bei der Glykogenanalyse hervorgehoben werden. Der Gang der Analyse war in großen Zügen so, daß je 10 Frösche (von ca. 500 g Gewicht), auf 1 dcg genau gewogen, getötet, dann mit 500 ccm 60%ig. KOH 3 Stdn. lang im stark sd. Wasserbade erhitzt, die gut abgekühlte Lsg. in einen Kolben von 2000 ccm eingefüllt wurde. Die Lsgg. klären sich während ca. 6 Stdn. dauernden Stehenlassens durch Absetzen eines Sediments; 400 ccm der klaren Lsg. werden abgesogen und 100 ccm gesättigte ClNa-Lsg. u. 800 ccm A. von 90% Tr hinzugefügt. Der Salzzusatz bewirkt ein schnelles Absetzen des ausgeschiedenen Glykogens. Das Glykogen wird abfiltriert mit 66%ig. A., absol. A., absol. Ä. und mit absol. A. ge-

waschen, alles Glykogen, in möglichst wenig sd. W. gel., in ein Kölbchen von 200 ccm gegossen, 2 ccm HCl (D. 1,19) hinzugefügt und bis zur Marke aufgefüllt, vom flockig ausgeschiedenen Farbstoff abfiltriert und das Filtrat polarisiert. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 253—89. 22/11. 1907. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

E. A. Schäfer, *Die Hormonen, die in den tierischen Extrakten enthalten sind, und ihre physiologische Wirkung.* Ein gutes Beispiel für die Klasse der Stoffe, für welche der Ausdruck Hormonen gebraucht wird, ist die Substanz die BAYLISS und STARLING (Journ. of Physiol. **30**. 61; C. **1903**. II. 1456) entdeckten. Es sind Stoffe, welche charakteristische, innerliche Absonderungen hervorrufen und in die Blutbahn gebracht, Gewebe und Organe des anderen Körpers ebenso beeinflussen, wie jene desjenigen, von dem sie herstammen. Folgende Organe scheinen spezifische Hormonen von physiologischer Wichtigkeit hervorzubringen: Hoden, Eierstöcke, Darmepithel, Pankreas, Schilddrüse, Nebennieren, Schleimdrüse. Die Isolierung der Hormonen aus den tierischen Extrakten wird erleichtert dadurch, daß die Mehrzahl derselben durch Kochen oder bei der Behandlung mit A. nicht zerstört werden. Es ist also möglich, schon aus der filtrierten Abkochung einen Extrakt zu erhalten, der außer den Hormonen keinen physiologisch wirksamen Bestandteil enthält. Des weiteren gibt Vf. eine Zusammenstellung der bekannten physiologischen Wrkgg. der Hormonen enthaltenden Extrakte oben angeführter Organe. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 670—74. 23/11. [20/11.] 1907. Edinburg.) HEIDUSCHKA.

B. Danilewsky, *Untersuchungen über die physiologische Aktivität der Stoffwechselprodukte. II. Über die Wirkung des Cholesterins aufs Froschherz.* Nach den Verss. besitzt das *Cholesterin* einen ganz beträchtlich stimulierenden Einfluß auf die systolische Energie des Herzens, während es die Häufigkeit der Herzschläge nicht beeinflußt. Außer der Steigerung der Systolenhöhen zeigt sich ferner eine Wrkg. des Cholesterins in der Ausgleichung des Rythmus der Herzschläge u. der Beseitigung der Periodizität derselben. Die Befunde des Vf. weisen darauf hin, daß das Cholesterin als Stimulans direkt auf die Muskelsubstanz wirkt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 181—192. 9/11. 1907. Charkow.) RONA.

Torata Sano, *Über die Entgiftung von Strychnin und Cocain durch das Rückenmark. Ein Beitrag zur physiologischen Differenzierung der einzelnen Rückenmarksabschnitte.* Das Rückenmark verschiedener Tiere (u. zwar die weiße Substanz stärker als die graue) hat die Fähigkeit, *Strychnin* u. *Cocain* zu entgiften. Die vorderen Teile der grauen Substanz entgiften Strychnin stärker als die hinteren, diese dagegen Cocain mehr als die vorderen. Das Nervenmark entgiftet wahrscheinlich ebenfalls in geringem Maße Strychnin u. Cocain. Die an der Entgiftung, die auf chemischem Wege vor sich geht, wesentlich beteiligten Stoffe sind unl. in Ä. u. werden durch Erhitzen auf 100—120° nicht zerstört. Die morphologisch wie funktionell wohlcharakterisierten zelligen Elemente der grauen Substanz besitzen einen oder mehrere Stoffe, durch welche sie sich chemisch unterscheiden. Diese chemische Differenzierung erstreckt sich wahrscheinlich auch auf die mit der Zelle in Zusammenhang stehende Nervenfaser. Das lebende Rückenmark dürfte die gleichen Eigenschaften besitzen. — Die den Eiweißkörpern der grauen Substanz nahestehenden Eiweißkörper der quergestreiften Muskulatur besitzen die entgiftende Eigenschaft nur in ganz geringem Grade. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 367 bis 399. 22/11. 1907. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Renk, *Untersuchungen über den Rußgehalt der Stadtluft in Dresden.* Vf. beschreibt ein colorimetrisches Verf. zur Best. des Rußgehalts der Luft, welches auf dem von RUBNER (Hygien. Rdsch. **10**. 259) angegebenen Prinzip der Durchsaugung von Luft durch Papierfilter beruht. Mit diesem Verf. wurde der Rußgehalt in Dresden bestimmt. (Arbb. aus den K. hygien. Instituten zu Dresden **2**. 1—21. PROSKAUER.

Renk, *Untersuchungen über den Rußgehalt der Wohnungsluft.* Die Bestst. wurden mit dem im vorstehenden Referat erwähnten App. ausgeführt. Beim Zigarrenrauche handelt es sich nicht um Ruß, sondern, wie auch RUBNER festgestellt hatte, um teerartige Produkte. Der Rußgehalt in der Zimmerluft zeigt Schwankungen, die mit denen der Luft im Freien parallel gehen. Der Ruß gelangt vornehmlich durch undichte Stellen der Fenster etc. von außen in das Zimmer. (Arbb. a. d. K. hygien. Instituten zu Dresden **2**. 22—28.) PROSKAUER.

Wilh. Vaubel, *Die Milchkontrolle in Darmstadt.* (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.—22/9. 1907 in Goslar.) Vf. bezeichnet auf Grund der in Darmstadt gemachten Erfahrungen die Vorprüfung der Milch durch besonders geschulte Beamte, die mittels der Sinnenprüfung und der Best. der D. verdächtige Proben heraussuchen sollen, als durchaus verfehlt, da hiernach noch nicht $^1/_{10}$ der wirklich zu beanstandenden Proben gefunden werden. Außerdem wird es durch die Vorprüfung unmöglich gemacht, die Milch ausreichend auf Schmutz, Eiter und ihren Säuregrad zu prüfen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 425—32. 30/11. 1907. Darmstadt.) RÜHLE.

E. Ujhelyi, *Verdeckter Melkkübel. Bakteriensahl in filtrierter und nichtfiltrierter Milch.* Vf. bespricht die Vorteile bedeckter Melkkübel, insbesondere des HAPPICHschen Kübels, durch dessen Benutzung die Anzahl der Bakterien auf $^1/_3$—$^1/_5$ der Zahl vermindert wird, die bei Benutzung offener Kübel in Milch angetroffen wird. Weitere Verss. ergaben, daß durch Filtrieren von Milch die Anzahl der Bakterien nicht regelmäßig vermehrt wurde, und daß, wo dies geschah, die Vermehrung nur eine unwesentliche war. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 526—32. Dezember 1907. Magyaróvár. Kgl. ungar. milchwirtschaftl. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Anton Burr, *Eigenschaften und Zusammensetzung der Schweinemilch.* Zusammenstellung von Analysen der Schweinemilch und sonstiger Angaben über das Verhalten und die Eigenschaften solcher. (Milch-Ztg. **36**. 565—66. 30/11. 1907.) RÜHLE.

H. Höft, *Über das Verhältnis der stickstoffhaltigen Bestandteile in Milch und Rahm.* Von Vollmilch u. daraus mittels Zentrifugierens gewonnenem Rahm wurden außer Gehalt an Trockensubstanz u. Fett bestimmt: der Gehalt an Gesamt-N, sowie an Casein-N und an l., durch Gerbsäure fällbarem N. Die N-Bestst. wurden nach dem von GUNNING abgeänderten KJELDAHLschen Verf. ausgeführt (vgl. POPP, Milchwirtschaftl. Zentralblatt **2**. 263; C. **1906**. II. 163); die Abscheidung des Caseins geschah nach SCHLOSSMANN durch K-Alaun, u. im Filtrate hiervon wurde das l. Eiweiß mit ALMENscher Gerbsäurelsg. gefällt (vgl. SIMON, Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 466). Im Mittel der 9 Versuchsreihen und bezogen auf 100 Tle. Nichtfett (Plasma) wurden gefunden bei:

	Vollmilch	Rahm
N-haltige Stoffe	3,39%	3,47%
Casein	2,68%	2,70%
l. Eiweiß	0,59%	0,63%

Die Unterschiede sind unerheblich, indes scheint eine geringe Zunahme der N-Substanzen im Rahm beim Zentrifugieren stattgefunden zu haben, wie bereits wiederholt von anderer Seite (vgl. EICHLOFF, Milch-Ztg. **26**. 101) festgestellt worden ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 521—26. Dezember 1907. Kiel. Vers.-Stat. für Molkereiwesen.) RÜHLE.

P. Dornic und **P. Daire**, *Die Konservierung der Butter.* (Bericht für den 3. internat. Milchwirtschaftskongreß.) Besprechung der Ursachen der Veränderungen von Butter und der Maßnahmen zu deren Verhinderung. (Milch-Ztg. **36**. 567—68. 30/11. 1907. Surgères. Molkereistat. Ref. J. KAUFMANN.) RÜHLE.

P. Buttenberg u. **F. Guth**, *Über Camembert-Käse.* Nach einer kritischen Besprechung der üblichen Einteilung der Käse auf Grund ihres Fettgehaltes erwähnen Vff. die HERZsche Käsewage (Molkerei-Ztg. Hildesheim **20**. 374. [1906]) der Milchwirtschaftl. Unters.-Anst. Memmingen (Allgäu), die für praktische Zwecke genügend genau aus der D. des Käses den Fettgehalt der Trockensubstanz ermitteln läßt u. somit eine schnelle Kontrolle im Verkehr mit Käse gestattet. Um den Zusammenhang zu zeigen, der zwischen dem Fettgehalt der zur Herst. des Käses verwendeten Milch und dem Fettgehalt der Trockensubstanz desselben besteht, geben Vff. eine Tabelle wieder (Mitteil. des Milchwirtschaftl. Vereins Allgäu **1905**. 231; Molkerei-Ztg. Hildesheim **19**. 1244). Auf Grund der wenigen vorhandenen Camembertanalysen und der von den Vff. ausgeführten ist zu ersehen, daß Camembertkäse des Handels meist fette und vollfette Käse, selten halbfette und Magerkäse sind. Demnach sollte Camembertkäse, der nicht wenigstens ein fetter Käse ist, nur unter ausreichender Kennzeichnung seiner geringeren Beschaffenheit gehandelt werden. Die vom Milchwirtschaftl. Verein im Allgäu angestrebte Besserung im Handel mit Käse verdient volle Unterstützung. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 677 bis 682. 1/12. 1907. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. Utz, *Über Zwetschgenwein.* Mit Reinzuchthefe in Gesundbrunnen bei Würzburg 1906 vergorener Zwetschgenwein war von angenehmem Geruch u. Geschmack, von rotbrauner Farbe, vollständig klar, hatte D^{15}. 1,0008; D. des Destillates = 0,98138 entspr. 11,72 g Alkohol in 100 ccm Wein oder 14,77 Vol.-%. In 100 ccm waren enthalten: Extrakt 2,551 g, Mineralstoffe 0,171 g, Schwefelsäure 0 g, freie S. (Gesamtsäure), als Weinsäure berechnet, 0,525 g, flüchtige SS., als Essigsäure berechnet, 0,0492 g, nicht flüchtige SS., als Weinsäure berechnet, 0,4635 g, Glycerin 0.779 g, Zucker (Invertzucker) 0,3504 g, Rohrzucker 0 g; Polarisation vor der Inversion —0,93°, Polarisation nach der Inversion —0,90°, Phosphorsäure 0,0127 g. (Pharm. Zentralhalle **48**. 972. 21/11. 1907. Würzburg.) BLOCH.

O. Mezger, *Über alkoholfreie Getränke.* (Vortrag in der Sitzung des württemberg. Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker am 11/10. 1907). Zusammenfassung der auf dem Gebiete der alkoholfreien Getränke zurzeit bestehenden Verhältnisse und Bestrebungen, Angabe der Literatur und von zahlreichen Analysen von aus dem Handel entnommenen Prodd. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2116—21. 6/12. [15/10.] 1907. Stuttgart. Städt. Lab.) RÜHLE.

A. J. J. Vandevelde u. J. Masson, *Über den Einfluß von Mehl- und Hefesubstituten auf die Brotgärung.* Unter den Namen *Diastase*, *Manna* und *Paniferin* werden seit einiger Zeit Prodd. in den Handel gebracht, die einen günstigen Einfluß auf das Backen des Brotes ausüben sollen. Die Unters. ergab, daß Diastase und Manna diastatische Prodd. sind, von ähnlichen Eigenschaften wie das gewöhnliche, in den Brauereien verwandte Malzmehl; Paniferin ist ein feuchter Teig, der fast ausschließlich aus Stärkemehl besteht und eine große Menge Milchsäurebakterien enthält. Es wurden nun verschiedene Brote gebacken, wobei einmal normal verfahren wurde, ein zweites Mal 10 g Diastase, sodann 30 g Manna und das vierte Mal 6 g Paniferin dem Teig zugesetzt wurde, in Übereinstimmung mit den entsprechenden Vorschriften. Die erhaltenen Brote wurden auf ihre D., auf Wassergehalt und auf Schnelligkeit des Vertrocknens untersucht. Es zeigte sich, daß die Verwendung von Hilfsmitteln beim Backen insofern von günstiger Wrkg. ist, als das Brot mehr Feuchtigkeit behält und weniger rasch trocken wird. Auch ließ sich feststellen, daß durch die genannten Hilfsmittel die Wrkg. der Hefe selbst unterstützt und regelmäßig gemacht wird. Künstliche Verdauungsversuche ergaben keine nachweisbaren Verschiedenheiten in den Resultaten gegenüber Verss. mit normal gebackenem Brot. (Koninklijke Vlaamsche Academie voor Taal- en Letterkunde **1907**. 13 Seiten. Gent. Nahrungsmittelschule. Sep. v. Vff.) HENLE.

K. Wimmer, *Kaffeinfreier Kaffee.* (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.—22/9. 1907 in Goslar). Vf. berichtet über ein Verf., nach dem es gelingt, Rohkaffee im Großbetriebe Kaffein bis auf 0,1—0,2% zu entziehen und ein Prod. zu erzeugen, das voll aromatisch schmeckt und von Originalkaffee nicht zu unterscheiden ist, ohne bei starkem Genusse dessen schädliche Folgeerscheinungen hervorzurufen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 436—42. 30/11. 1907. Bremen.) RÜHLE.

D. Ackermann u. Fr. Kutscher, *Über Krabbenextrakt. IV.* Aus der Mutterlauge des ausgeschiedenen Betainchlorids (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 610; C. **1907**. II. 264) wurde durch Fällung mit alkoh. $HgCl_2$-Lsg. („Hg-Fällung I") ein Gemisch mehrerer Basen abgeschieden, dessen Aufarbeitung bis jetzt neben Betain zwei bisher unbekannte Basen, das *Crangitin*, $C_{13}H_{20}O_4N_2$, und *Crangonin*, $C_{18}H_{26}O_8N_2$, gewinnen ließ neben *Methylpyridilammoniumhydroxyd* und *Neosin*, von denen die 3 letzten Basen durch alkoh. $PtCl_4$-Lsg. gefällt werden. Auf den hierdurch nicht fällbaren kleinen Basenrest der „Hg-Fällung I" soll später eingegangen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 687—91. 1/12. [13/9.] 1907. Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Charles Vaillant, *Über die Möglichkeit, den Tod durch die Radiographie zu diagnostizieren.* Während die Organe des Unterleibs im lebenden Organismus für *X-Strahlen* durchlässig sind, geben sie sofort nach dem Tode, wahrscheinlich durch die Zers. der sie erfüllenden Gase, ein deutliches Bild, das zur Feststellung des Todes dienen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 885—87. [18/11*.]) LÖB.

E. de Bourgade de la Dardye, *Über ein neues Mittel, den Tod zu erkennen.* Prioritätserklärung gegenüber VAILLANT (vgl. vorsteh. Ref.) bezüglich der Anwendung der *X-Strahlen*, um aus dem Bild der inneren Organe den Eintritt des Todes festzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 942—43. [25/11. 1907*.].) LÖB.

C. Fleig und **E. Jeanbrau**, *Vergleich der Ausscheidung beider Nieren bei Diabetes insipidus.* Bei einem an nervöser Diabetes insipidus auf traumatischer Grundlage leidenden Patienten, der in 24 Stunden bis 20 l Urin ausschied, zeigte sich, daß die beiden Nieren in gleichen Zeiten ganz verschiedene Mengen, die auch in der Zus. große Unterschiede aufwiesen, secernierten. Dabei wechselten die Nieren in der Größe ihrer Arbeitsleistungen, womit entsprechende Veränderungen in der Zirkulationsthätigkeit und im Zustande der Permeabilität verbunden waren, wie durch kryoskopische Unterss., sowie durch Phlorrhizin und Methylenblau nachweisbar war. Der Arbeitsgang der beiden Nieren geht also weder bezüglich der Wasserausscheidung, noch bezüglich der der gelösten Stoffe parallel, sondern unterliegt Schwankungen, die bald die eine, bald die andere Niere mehr belasten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 950—52. [25/11. 1907*.].) LÖB.

M. Savarè, *Über den giftigen Bestandteil des Harns bei Eklampsie.* Der Harn enthält in allen Fällen von Eklampsie eine Vermehrung des nicht dialysabeln Rückstandes, der bei intravenöser Injektion bei Tieren starke Vergiftungserscheinungen hervorruft. Der Rückstand zeigt die qualitativen Rkk. von Proteiden und liefert bei der Säurespaltung, aber nicht konstant, Purinbasen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 71—72. Dez. 1907. Florenz. Gynäkolog.-geburtshilfl. Klinik.) LÖB.

A. W. Gerrard, *Jodoformwatte und -gaze. Bemerkungen über ihre Herstellung.* Veranlaßt durch die Angaben des British Pharmac. Codex über die Herst. von Verbandstoffen teilt Vf. seine Erfahrungen über die Fabrikation von Jodoformverbandstoffen mit. Die dazu verwandte Gaze und Watte muß absolut neutral gegen Lackmus sein und sich in gut trockenem Zustande befinden, höchstens 2 bis 4% Feuchtigkeit dürfen sie enthalten. Die Gaze soll sich weich anfassen u. darf nur geringe Mengen Leim enthalten, Stärke dagegen nicht. Als Lösungsmittel für das Jodoform eignet sich am besten ganz reiner Ä. (D. 0,72), er muß vollständig frei sein von Aldehyden, Peroxyden und anderen Unreinigkeiten. Ebenso ist reinstes, krystallisiertes Jodoform anzuwenden. Ferner macht Vf. genaue Angaben über die mechanische Durchführung der Herstellung und über die Verpackung der Jodoformverbandstoffe.

Eine *Bestimmungsmethode des Jodoforms in Verbandstoffen* mit annähernd richtigen Resulaten ist folgende: 5—10 g genau gewogener, getrockneter Verbandstoff werden mit Ä. ausgewaschen, wieder getrocknet und gewogen, der Gewichtsverlust entspricht dem Jodoformgehalt. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 674—75. 23/11. [20/11.] 1907.) HEIDUSCHKA.

A. W. Gerrard, *Verfälschung von Jodoformverbandstoffen.* In 2 Fällen konnte Vf. nachweisen, daß Jodoformverbandstoffe mittels Curcuma gefärbt waren, um einen höheren Jodoformgehalt vorzutäuschen. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 675. 23/11. 1907.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Viktor Zailer u. **Leopold Wilk**, *Über den Einfluß der Pflanzenkonstituenten auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Torfes.* Vff. versuchten, eine chemische Charakterisierung botanisch reiner, ganz einwandsfreier Torfe und Torfbildner in verschiedenen Vertorfungsstadien, um ein Bild nach der botanisch-physikalischen und chemischen Seite zu erhalten. Aus ihren Unterss. ziehen Vff. die nachfolgenden Schlüsse. Die botanische Zus. des Torfes ist sehr verschieden, jedoch nicht so mannigfach, als man nach der großen Zahl der Torfpflanzen an-

nehmen sollte. Torf in mächtigeren Schichten wird in Österreich nur von Sphagnum und Hypnummoosen, Carexarten, Schilf, Eriophorum, Scheuchzeria, Erlen und Birkenholz und untergeordneten Haidesträuchern u. einigen Wasserpflanzen gebildet. Die botanische Zus. übt einen großen Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Torfes aus. Von den physikalischen Eigenschaften lassen sich für die verschiedenen Torfarten die Kohärenz, D. und Volumengewicht, die Wasserkapazität, die Hygroskopizität und die Absorption am besten zahlenmäßig nachweisen, während die übrigen Eigenschaften von der botanischen Zus. des Torfes weniger abhängig zu sein scheinen. Die Best. des Gewichtes eines „Normalliters" fein gemahlener Torfsubstanz empfiehlt sich für den Vergleich der Volumengewichte. Die Hygroskopizität der unters. Torfe ist der Zeit und Menge nach größer als die der stärker zers. Torfe. Die Absorption von gasförmigem NH_3 beruht in der Menge der gebildeten freien Humussäure und verwandter Kolloide. Der Aschengehalt eines Torfes ist meistenteils höher, als ihm nach seiner botanischen Zus. zukommt. Auf Grund der Aschengehalte seiner Konstituenten und unter Berücksichtigung der chemischen Bestandteile derselben, bezw. deren Löslichkeit, lassen sich mit ziemlicher Sicherheit Beimengungen fremder Aschenbestandteile feststellen. Hochmoorbildungen enthalten meistens sehr wenig, Flachmoorbildungen fast regelmäßig viel fremde Aschenbestandteile. Für die Charakteristik der Hoch- und Flachmoore darf der Ca-Gehalt, und auch die Menge der übrigen Nährstoffe herangezogen werden. Kalium und Natronsalze werden fast gänzlich, P_2O_5 ziemlich stark und Ca und Fe fast gar nicht ausgewaschen, öfters erheblich angereichert. N-Gehalt ist auf den N-Gehalt der Pflanzen zurückzuführen, erst in zweiter Linie auf chemische Prozesse und Chitinüberreste von Tieren. Bemerkenswert ist die stark saure Rk. der Sphagnummoose, die von freien organischen SS. herrühren. Die Elementarzus. der organischen Torfsubstanz ist nach der botanischen Zus. des Torfes verschieden. Die Art u. Menge der einzelnen Komponentengruppen, wie Ä. und A. l. Extrakte, Humusstoffe und Humate, cellulosehaltige Verbb., beeinflussen dieselbe. Elementaranalysen lassen nur bei Berücksichtigung der Extraktstoffe u. des Zersetzungszustandes des Torfes Schlüsse auf die Anreicherung der Abnahme von C, H u. O der Pflanzensubstanz zu. Die Differenzen im Heizwerte betrugen bei den von Vff. untersuchten Torfen mehr als 25%. Auf Grund der Elementaranalyse ist es zurzeit unmöglich, eine Berechnung des Heizwertes durchzuführen. Zutreffend bleibt immer nur die calorimetrische Unters. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 787—816. Nov. 1907.)
BRAHM.

Adolf Mayer, *Die Ringkrankheit oder Eisenfleckigkeit der Kartoffel.* Vf. beschreibt eine in Holland beobachtete Krankheit der Kartoffel, „*Kringeriheid*" genannt, die ähnliche Erscheinungen zeigt, wie die Bakterienringkrankheit. Beim Durchschneiden einer kranken Knolle, die äußerlich keinerlei Anzeichen aufweist, finden sich auf dem Durchschnitt braune Flecken, die meist die Form eines zuweilen selbst geschlossenen Kreises haben. Die Krankheit wird bedingt durch ein Fehlen von Kalk im Boden, auch soll dieselbe durch Kalkdüngung bekämpft werden. (Journ. f. Landw. 55. 301—4. 30/11. 1907.) BRAHM.

Ottokar Fallada, *Über die Weißblättrigkeit (Albicatio) der Zuckerrüben.* Die Unters. der von der Weißblättrigkeit befallenen Rübenblätter, welche sich darin äußerst, daß gewisse Teile der Blattspreite vollkommen weiße Farbe annehmen, wobei die Blattoberfläche gespannt, oder aber auch wellig und runzlich wird, ergab, daß als charakteristische Symptome dieser Erkrankung zu betrachten sind: die Erhöhung des Wassergehaltes, die Verminderung der organischen Substanz bei gleichzeitiger relativer Vermehrung des Eiweißes und insbesondere der nichteiweiß-

artigen N-Substanzen, ferner eine Erhöhung des Kalium- u. Phosphorsäuregehaltes bei gleichzeitiger Abnahme von Kalk und Kieselsäure. Nach Ansicht Vfs. scheint die eingetretene Kalkarmut in Verb. mit der Verminderung der Kieselsäure eine normale Ausbildung des Zellhautgerüstes zu hemmen, wobei natürlich die assimilatorische Funktion des Blattes durch solche intensive Wachstumsstörung sehr zu leiden hat. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **36**. 621—27. Nov. 1907. Zentralverein für Rübenzuckerindustrie. Chem.-techn. Vers.-Stat.) BRAHM.

K. Opitz, *Vergleichende Untersuchungen über die Ergebnisse von chemischen Bodenanalysen und Vegetationsversuchen.* Vf. teilt die Ergebnisse von Vegetationsvers. und chemischen Bodenanalysen mit, wobei beide Ergebnisse in Parallele gestellt werden, um Anhaltspunkte zu finden, ob die chemische Analyse einen zuverlässigen Aufschluß über den Nährstoffzustand der Ackerböden geben kann. Vf. folgert, daß von den bisher von der Versuchsstation Breslau geprüften leichten u. schweren Böden nur 10—11% einen genügenden Gehalt ll. P_2O_5 haben. Einen genügenden Gehalt ll. K-Verbb. hatten 55% der schweren und 50% der leichten Böden. Mit annähernder Sicherheit darf ein *Gehalt* von 0,1% in 10%ig. HCl l. P_2O_5 als befriedigend angesehen werden. Ein unter 0,1% liegender Gehalt an *Kalium* gibt bei schweren Böden mit ziemlicher Sicherheit die Gewähr für Mangel an ll. Kalium. Ein über 0,1% liegender Kaliumgehalt läßt bei leichten Böden ziemlich sicher auf eine ausreichende Menge an assimilierbarem Kalium schließen. Ein relativ hoher Gehalt an kohlen- u. humussaurem Ca (etwa von 0,25% an) gestattet den Schluß, daß es dem Boden an ll. Ca-Verbb. nicht fehlt. Andererseits kann aber dasselbe auch bei einem außerordentlich geringen Gehalt an den genannten Ca-Verbb. der Fall sein. (Landw. Jahrb. **36**. 909—32. 10/12. 1907. Breslau. Agrikult.-chem. Vers.-Station.) BRAHM.

Karl Herbst, *Über die zurückgehende Phosphorsäure in Superphosphaten.* Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der vorhandenen Arbeiten über die Überführung der l. P_2O_5 in den Zustand der Unlöslichkeit. Die l. P_2O_5 geht in den Superphosphaten in den Zustand der Unlöslichkeit durch Einw. der Fe-Salze über, u. zwar durch Ferro- u. Ferrisulfate, die aus den Naturphosphaten durch Anwendung von H_2SO_4 während der Superoxydfabrikation entstehen. Ca-Salze haben keinerlei Einfluß auf das Zurückgehen der P_2O_5, weil sie in Form von $CaSO_4$ aus Tricalciumphosphat erscheinen. Mg-Salze verhalten sich beinahe wie Ca-Salze. Vf. beschreibt dann eingehend die Rk. der obengenannten *Ferro- u. Ferrisalze auf Monocalciumphosphat* und *Monoaluminiumphosphat.* Das *Monocalciumphosphat* geht bei Anwesenheit von Ferro- und Ferrisulfat in unl. *Ferriphosphat* $FePO_4 + xH_2O$. Bei Einw. von *Aluminiummonophosphat*, $AlH_6(PO_4)_3$, auf Ferrisulfat tritt eine ähnliche Rk. ein; H_2SO_4 wird frei, und es entstand *zweifach Ferrialuminiumphosphat*, $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3(P_2O_5)_2 + H_2O$. Es erhellt hieraus, daß das Entstehen von zurückgehender P_2O_5 in Superphosphaten nur durch Einw. der Ferri- u. Ferrosalze erklärt werden kann, und zwar durch die Rkk. derselben auf Monocalciumphosphat. Um die wasserl. P_2O_5 (hauptsächlich Monocalciumphosphat) für die Böden möglichst nutzbringend zu machen, und um den Wert der Superphosphate zu erhöhen, schlägt Vf. vor, bei der Fabrikation von Superphosphaten die Ferro- und Ferrisalze möglichst auszuschalten, bezw. indifferent zu machen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 645—52. Nov. 1907.) BRAHM.

Gustav Keppeler und **Albert Spangenberg**, *Notiz über die Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen.* (Vorläufige Mitteilung.) Veranlaßt durch die Veröffentlichung von E. FICKENDEY (Journ. f. Landw. **54**. 343—50; C. **1907**. I.

289), daß zur Ausflockung von Suspensionen natürlicher Tonböden viel größere Alkalimengen nötig sind, als zur Fällung von Kaolinsuspensionen, teilen Vff. mit, daß sie sich seit $1^1/_2$ Jahren mit dem Studium der Tonsuspensionen beschäftigen. Auch die Alkalikonzentration wurde von Vff. bestimmt, die der Erhaltung der Suspension besonders günstig. Es wurde nachgewiesen, daß das, was bei den Suspensionen die Verschiedenheit bedingt, für die natürlichen Tone ein Gehalt an Humussäure ist. Vff. versuchen, auch das Wesen der „Schutzwirkung" theoretisch noch mehr aufzuklären. Betreffs der Schwerlöslichkeit des *Calciumhumats* teilen Vff. noch mit, daß zu starke Kalkungen eine weitgehende Fällung der Humussäure in unl. Form herbeiführen, wodurch die wesentliche Vermittlung der Humussäure für die Pflanzenernährung ausgeschaltet wird. (Journ. f. Landw. 55. 299—300. 30/11. 1907. Darmstadt. Techn. Hochsch. Chem. Inst.) BRAHM.

John Sebelien, *Weitere Düngungsversuche mit verschiedenen Salpetersorten.* Vf. stellte eine Reihe von Düngungsverss. an, besonders mit dem von der *norwegischen hydroelektrischen Stickstoff-Aktien-Gesellschaft* zu Notodden fabrizierten *Kalksalpeter-* und *Sulfatnitrat*, einer Mischung von Kalksalpeter- und Ammoniumsulfat, welche Mischung sich gegenseitig umsetzt in Gips und Ammoniaksalpeter. Der Gips soll durch seine wasserbindende Eigenschaft das Prod. trocken halten. Die Verss. bestätigten, daß die N-Düngungen ihre Wrkgg. sowohl auf N-freiem Sande, wie auf besserem Boden ausüben, und daß beide Salpetersorten sich ebenbürtig zeigten. Eine schädliche Wrkg. von überschüssigen Mengen war nicht nachzuweisen. (Journ. f. Landw. 55. 293—97. 30/11. 1907. Aas [Norwegen]. Landw. Hochsch. Chem. Lab.) BRAHM.

U. Alvisi und **D. Venditori**, *Neue Beobachtungen über den Leucit und über seine Anwendung als Dünger.* Die *Leucit*industrie ist eine spezifisch italienische. Vff. besprechen zunächst das petrographische V. von Leucit, der sich in freien Krystallen oder in Porphyrform oder schließlich als Leucitit, einem Magma von Magnetit, Augit, Pyrotin, Glimmer u. Leucit im Zustande feiner Verteilung, findet. Durch Verss. suchten Vff. festzustellen, ob sich Superphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$, mit Leucit und Leucitit vereinigt, fanden jedoch, daß das Phosphat keine Wrkg. auf Leucit, bezw. eine kaum wahrnehmbare auf Leucitit ausübt. Auch Orthophosphorsäure greift weder Leucit, noch Leucitit an. Leucit u. Superphosphat werden also unbeeinflußt voneinander ihre Düngewrkg. ausüben. Vff. weisen noch darauf hin, daß bei dem sogen. Kaolinisierungsprozeß neben CO_2 und H_2O, die offenbar auch auf Leucit und Leucitit eine stärkere Wrkg. ausüben, wohl auch SO_2 eine Rolle zukommt. (Gaz. chim. ital. 37. II. 379—83. 21/10. [Aug.] 1907.) ROTH-Cöthen.

H. Svoboda, *Feldversuche auf Hafer und Kartoffeln in Kärnten (1906).* Vf. teilt die Resultate von ausgedehnten Felddüngungsverss. mit, die in Kärnten auf 48 Versuchsfeldern mit Hafer u. Kartoffeln im Jahre 1906 ausgeführt wurden. In ausführlichen Tabellen finden sich Angaben über die genaue Lage der Parzellen, Bodenbeschaffenheit, Kulturzustand, letzte Düngung, Vorfruchtdüngung, Ertrag usw. Bei Hafer erwies sich die Kunstdüngervolldüngung der Stallmistdüngung in den meisten Fällen überlegen. Die Parzellen, auf welchen der *N* weggelassen war, blieben am meisten hinter den Volldüngungsparzellen zurück. Das Fehlen von *P* und *K* bewirkt ungefähr gleich hohe Ertragsverminderung gegenüber der Volldüngung. Betreffs der Rentabilität konnte Vf. feststellen, daß dieselbe nur bei Volldüngung befriedigend ist. Fehlt nur einer der drei wichtigen Pflanzennährstoffe, so ergibt sich sofort eine bedeutend geringere Rentabilität, die beim Fehlen der *K*-Düngung sogar in einen kleinen Verlust umschlägt. Die Ertragssteigerung

war bei Vollkunstdüngung eine sehr befriedigende: 51,8% im Korn und 47,9% im Stroh. Auch bei Partialkunstdüngungen war die Ertragssteigerung im Korn in allen Fällen höher, als durch Stallmist allein. Vf. schließt aus seinen Verss., daß für die Kärntner Verhältnisse sich auf Hafer neben Stallmistdüngung eine Volldüngung von ca. 300 kg Superphosphat, 100 kg 40%ig. Kaliumsalz u. ca. 100 bis 200 kg Chilesalpeter auf 1 ha im Frühjahr angewendet, immer gut bezahlt machen wird. Bezüglich der Kartoffelverss. war die Beeinflussung der Fäulnisvorgänge durch Stallmist- und Chilesalpeterdüngung bemerkenswert. Die wenigsten faulen Kartoffeln fanden sich auf den ungedüngten, bezw. den Kunstdüngerparzellen ohne Chilesalpeter. Die Volldüngung bewirkt eine höhere Ertragssteigerung als Stallmistdüngung. Bei den Teildüngungen machte sich am empfindlichsten das Fehlen von *N* bemerkbar, weniger das von *P* und am wenigsten das Auslassen der *K*-Düngung. Die Rentabilität war bei den Kartoffelverss. eine bedeutend höhere als bei den Haferverss. Die Ertragssteigerung schwankte zwischen 23,7—41%, der Reingewinn durch Vollkunstdüngung zwischen 35,24 u. 118,27 Kronen pro ha. Auch bei Kartoffeln dürfte sich nach Ansicht des Vfs. eine Volldüngung von ca. 300 kg Superphosphat, 150 kg 40%ig. Kaliumsalz u. ca. 150 kg Chilesalpeter pro ha neben Stallmistdüngung bezahlt machen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 765—86. Nov. 1907. Klagenfurt. Lab. d. Landes-Versuchs- u. Lebensmittelanstalt des Herzogtums Kärnten.) BRAHM.

Hjalmar von Feilitzen, *Kann man auf dem freien Felde einen günstigen stimulierenden Einfluß auf die Entwicklung der Kulturpflanzen durch kleine Mengen Mangansalze wahrnehmen?* Vff. versuchten die von einigen Versuchsanstellern beobachteten günstigen Wrkgg. der Mangansalze auf Pflanzen aufzuklären, und zwar an der Hand eines Feldvers. mit Mangansulfat zu Hafer u. Peluschken auf schlecht zersetztem Hochmoorboden auf der Versuchswirtschaft Flahult. Düngung 10 kg $MnSO_4$ auf ihn. Vff. konnten feststellen, daß $MnSO_4$ auf schlecht zersetzten Hochmoorboden mit Hafer eine Ernteteigerung weder an Korn noch an Stroh hervorbringt. Auch bei Peluschken wurde ähnliches beobachtet. (Journ. f. Landw. 55. 289—92. 30/11. 1907. Jönköping.) BRAHM.

O. Fallada, *Über Trockenschnitte aus stark gefrorenen Rüben und über sogenannte „Rübenwolle"*. Auf Grund seiner Verss. stellt Vf. fest, daß Rübentrockenschnitte durch geringeres oder stärkeres Gefrieren der Ursprungsrüben in ihren Eigenschaften als Futtermittel keine Einbuße erleiden. Vf. schließt sich der von STROHMER vertretenen Ansicht an, daß aus gefrorenen Rüben, wenn dieselben direkt oder ganz kurze Zeit nach ihrem Auftauen in der Fabrik zur Verarbeitung gelangen, Trockenschnitte gewonnen werden können, die, abgesehen von einem etwas dunkleren Ansehen in ihrer Zus. und in ihrem Futterwert von Trockenschnitten aus normalen Rüben sich nicht wesentlich unterscheiden. Vf. teilt noch Resultate der Unters. von *„Rübenwolle"* mit. Hierunter ist ein Abfallprodukt der Schnittetrocknung zu verstehen, welches durch den Exhaustor infolge des geringen spezifischen Gewichts dieser Abfälle aus den Trockenapparaten herausgezogen wird und in der Staubkammer sich ablagert. Der Zus. nach besteht die Rübenwolle aus holzigen Anteilen der Trockenschnitte. Die Menge derselben ist in solchen Jahren besonders auffallend in denen holzige Rüben verarbeitet werden. Die Rübenwolle soll zu Futterzwecken dienen, ebenso auch als Zusatz zur Isoliermasse anstatt der Kuhhaare. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 36. 627—29. Nov.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

Fred Eugene Wright, *Messen des optischen Achsenwinkels der Mineralien im Dünnschliff.* Es wurden alle angegebenen Methoden durchprobiert u. auf die mögliche Genauigkeit geprüft. Das Messen des Auslöschungswinkels auf verschiedenen Flächen erwies sich im allgemeinen nicht als empfehlenswert. Sowohl im konvergent, wie im parallel polarisierten Licht ist die Best. des optischen Achsenwinkels mit ziemlicher Genauigkeit möglich. Für den FEDOROWschen Universaltisch und die Kondensorlinse werden Verbesserungen vorgeschlagen, ein neues Doppeltschraubenmikrometerokular wird für das Arbeiten im konvergent polarisierten Licht empfohlen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 317—69. CARNEGIE Institution. Washington. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über den färbenden Bestandteil des grünen Salzes von Hallstatt.* Die mkr. und chemische Prüfung ergab, daß das hin und wieder das Steinsalz grünfärbende Mineral *Atakamit* ist. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 571 bis 572. 23/11. 1907. Leoben.) ETZOLD.

Paul Gaubert, *Über die künstliche Darstellung des Schwerspats, Cölestins, Anglesits und die isomorphen Mischungen dieser Substanzen.* Wenn man die schwefelsaure Lsg. der Sulfate in der Siedehitze abdampft, statt sie abzukühlen, erhält man vom Ba- und Sr-Sulfat große, den natürlichen ähnliche Krystalle, die nach der Energie des Abdampfens verschiedene Gestalt besitzen. Vom Anglesit (Bleisulfat) u. Anhydrit erhält man nach dieser Methode nur kleine, von letzterem unmeßbare Kryställchen. Aus dem Gemisch von Ba- u. Sr-Sulfat bekommt man nicht Barytocölestin, sondern Mischkrystalle, deren chemische Zus. man durch Messen des optischen Achsenwinkels kontrollieren kann. Dieser Winkel eignet sich auch für die Unters. der kleinen Mischkrystalle des Bleisulfats mit einem der genannten beiden Sulfate, dagegen fallen letztere aus der Mischung mit Ca-Sulfat getrennt aus. Die von BEHRENS angegebene mikrochemische Rk. reicht also für die Unterscheidung von Schwerspat und Cölestin nicht aus, man muß die Krystalle groß genug darstellen, um den optischen Achsenwinkel messen zu können, charakteristische morphologische Unterscheidungsmerkmale fehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 877 bis 879. [18/11.* 1907.].) HAZARD.

F. Bordas, *Einwirkung von Röntgenstrahlen auf die Korunde.* Wird farbloser Korund mit für die Abkühlung hinreichend langen Pausen den Röntgenstrahlen ausgesetzt, so beginnt er nach 40 Minuten langer Bestrahlung gelb zu werden und hat nach einigen Stunden die Farbe gelber Topase. Die Röntgenstrahlen bringen also Wrkgg. hervor, die denen der γ-Strahlen des Radiums (S. 61) analog sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 874—75. [18/11.* 1907.].) HAZARD.

C. Doelter, *Die Silicatschmelzen.* III. Schmelzpunkt u. Viscosität. Die Unterschiede zwischen den vom Vf. bestimmten FF. und denen anderer Beobachter erklären sich daraus, daß Vf. die Umwandlung der krystallisierten Phase in die amorphe bestimmte, während andere den Flüssigkeitspunkt, den „technischen F." ermittelten. Die Umwandlung in die amorphe Phase kann aber bei sehr großer Viscosität ohne plötzliche Änderung der inneren Reibung vor sich gehen. Der durch kein Gleichgewichtsverhältnis ausgezeichnete Verflüssigungspunkt kann um 100° oder mehr über dem Umwandlungspunkt liegen. Für eine Anzahl von Mineralien wurde die Kurve der Viscosität in der Nähe des F.-Gebietes (Eindringen

eines belasteten Pt-Stiftes, abhängig von der Temperatur) ermittelt. Es lassen sich unterscheiden Mineralien mit einem Knickpunkt in der Nähe des Umwandlungspunktes, infolgedessen gut bestimmbarem F., und solche ohne Knickpunkt mit großem Umwandlungsintervall. — Krystallisationsvermögen. Um eine Übersicht über das Krystallisationsvermögen der gesteinsbildenden Mineralien zu erhalten, wurden deren überhitzte Schmelzen mehr oder minder langsam abgekühlt und der krystallinisch erstarrte Anteil geschätzt. Die Reihenfolge der Mineralien mit abnehmendem Krystallisationsvermögen ist: Spinell, Magnetit, Olivin, Bronzit, Hedenbergit, Tonerdeaugit, Labradorit, Leucit, Nephelin, Diopsid, Akmit, Albit, Orthoklas. Spinell u. Magnetit erstarren auch bei raschem Abkühlen zum größten Teil krystallin; Orthoklas, Albit und Quarz auch bei langsamem nur glasig. In gemischten Schmelzen üben die Krystallisatoren u. Mineralisatoren einen abändernden Einfluß aus. Ein Vergleich der ROSENBUSCHschen Ausscheidungsfolge mit dem Krystallisationsvermögen läßt eine gewisse Ähnlichkeit der Reihenfolge erkennen. Bei isomorphen Verbb. können Krystallisationsgeschwindigkeit und -vermögen sehr verschieden sein. Die B. von Zonenstruktur bei isomorphen Mischkrystallen steht im Zusammenhang mit der Verschiedenheit der FF., der Krystallisations- und geringen Diffusionsgeschwindigkeit. Die beobachteten Abscheidungsverhältnisse bei Silicatgemengen weichen wesentlich von den theoretischen ab, die theoretisch verlangte F.-Erniedrigung zeigt sich nicht, auch existiert bei der eutektischen Mischung noch ein Erstarrungsintervall, und sie scheidet sich nicht beim Krystallisationsendpunkt ab. Ursache ist insbesondere die kleine durch die Viscosität beeinflußte Krystallisationsgeschwindigkeit der Silicate. Die Formel von J. H. L. VOGT zur Berechnung der eutektischen Mischung u. der F.-Erniedrigung enthält zu ungenau bestimmbare Größen (z. B. die Schmelzwärme). Verschiedenheit im Krystallisationsvermögen und Unterkühlung bedingen das seltene V. von Eutektstruktur bei Gesteinen u. auch künstlichen Mischungen. Das relativ häufige V. von Eutektstruktur zwischen Quarz u. Orthoklas (Quarzporphyr, Mikropegmatit) steht jedenfalls im Zusammenhang mit Mineralisatoren (W.). Beobachtet wurde der Krystallisationsverlauf bei einigen berechneten und wirklich beobachteten eutektischen Gemengen unter dem Krystallisationsmikroskop behufs Konstatierung von gleichzeitiger Abscheidung und Eutektstruktur. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **114**. 529—88; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 110—12. 12/11. 1907. Graz. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

E. v. Fedorow, *Versuch der künstlichen Epidotisierung des Granats.* Aplom von Bogoslowsk wurde geschmolzen, fein zerrieben u. das Pulver in einer Lsg. von essigsaurem Aluminium durch einen CO_2-Strom in starke Umrührung gesetzt. Nach einigen Tagen entstand ein lichtgelber Nd., von dem es nach Farbe, Härte, starker Licht- und Doppelbrechung, Unlöslichkeit in HCl wahrscheinlich ist, daß er aus Epidot besteht. Ein großer Teil des Ca geht in Lsg. (Annuaire géol. et minéral. de la Russie **8**. 33—35; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 91—92. 12/11. 1907. Petersburg. Ref. SEUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

A. Osann, *Über einen nephelinreichen Gneis von Cevadaes, Portugal.* Die Alkaligneise von Cevadaes wurden von ROSENBUSCH als erste Vertreter der Alkalitiefengesteine in der Facies der krystallinen Schiefer beschrieben, sie lagern konkordant zwischen zweifellos sedimentären Schiefergneisen. Außer den von ROSENBUSCH beschriebenen Hornblendealkaligneisen sammelte Vf. auch quarzfreie und nephelinreiche (bis 25 %) Typen. Das Korn ist ein mittleres bis feines, meist sehr gleichmäßiges. Zu den Gemengteilen ist folgendes zu bemerken: Unter den reinen Alkalifeldspäten herrscht Albit vor, daneben sind sowohl Orthoklas wie Mikroklin vorhanden, Nephelin u. Quarz bieten nichts Bemerkenswertes, der *Ägirin* (Analyse 1)

setzt sich zusammen aus 82,5 Ägirinmolekül $NaFe^{III}Si_2O_6$, 14 Hedenbergitmolekül $CaFeSi_2O_6$, 3 Diopsidmolekül $CaMgSi_2O_6$ u. 0,5 $Ca_2Si_2O_6$. Die *Alkalihornblende* mit schwacher Doppelbrechung, intensivem Pleochroismus und sehr starker Dispersion hat die Zus. 2. und nach HLAWATSCH die Formel $55\,(NaK)_2(FeAl)_2Si_4O_{12} + 39\,(FeMnMgCa)_2Si_4O_{12}$. Der Glimmer ist gewöhnlicher Biotit, der Orthit ist an die hornblendeführenden Varietäten gebunden, der Cancrinit an den Nephelin, aus dem er entsteht. Pyramidaler Zirkon ist ein reichlicher Übergemengteil. Der Granat ist ein reiner *Kalkeisengranat* (3). Nach der Unters. sind in der Geschichte der Alkaligneise 3 Perioden zu unterscheiden: 1. B. von Tiefengesteinen alkalisyenitischer und nephelinsyenitischer Zus., 2. Umkrystallisation und Ausbildung einer krystalloblastischen Gneisstruktur, 3. Kataklase mit Verwischen der Gneisstruktur. Was die Pauschanalyse anlangt, so gibt 4. die eines wenig Quarz führenden *Hornblendegneises*, 5. die eines hornblendefreien *Ägirinnephelingneises*. Aus 5 ergibt sich die mineralische Zus. aus 45,32 Albit, 19,86 Orthoklas, 25,32 Nephelin, 6,94 Ägirin, 1,14 Cancrinit, 0,81 Magnetit, 0,61 Zirkon. 4. kommt in der Tiefengesteinsreihe bei den Syeniten über den Typus Beaver Creek ($s_{78,5}a_{14}c_6f_6$) zu stehen, bei den Ergußgesteinen zwischen die Trachyttypen FRENCHMANs Hill ($s_{76}a_{17,5}c_1f_{1,5}$) u. Scarrupata ($s_{71}a_{15}c_6f_8$). 5. würde über den Typus Ditró ($s_{85,5}a_{10,5}c_{0,5}f_3$) der Eläolitsyenite kommen oder unter den Ergußsteinen dem Phonolithtypus Crikkle Creek ($s_{87,5}a_{17,5}c_5f_{12,5}$) entsprechen. Aus diesen Formeln ergibt sich also, daß die beschriebenen Gesteine auch die chemische Zus. von Eruptivgesteinen der Alkalireihe besitzen u. demnach entsprechend der Struktur und dem geologischen Auftreten als Orthogneise zu bezeichnen sind. (DITTRICH Analytiker):

	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	51,59	—	—	1,76	25,44	4,19	0,15	0,51	4,27	10,90	0,13	0,45
2.	49,55	0,34	—	0,97	16,52	20,38	1,30	0,16	0,90	6,53	0,85	1,85
3.	32,89	0,34	—	1,38	27,75	—	—	0,15	28,06	—	—	— [1]
4.	65,88	Sp.	(0,45)	16,03	2,56	1,84	—	0,29	0,25	7,44	4,66	0,34 [2]
5.	59,52	Sp.	0,16	21,24	2,71	0,48	Sp.	0,12	0,48	10,72	3,92	0,50 [3]

[1]) Dazu 7,78 in HCl Unlösliches, [2]) dazu 0,02 P_2O_5, [3]) dazu 0,21 CO_2.

(N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 109—28. 2/11. 1907. Freiburg i/Br.) HAZARD.

A. Osann, *Über einen Enstatitaugit führenden Diabas von Tasmanien.* Der Diabas führt Feldspäte, die im Inneren aus Bytownit-Anorthit bestehen, eine Hülle von Labrador und einen äußersten Saum von basischem Andesin besitzen. Die Pyroxenkörner sind oft polysomatisch miteinander verwachsen oder solche von einheitlicher Spaltbarkeit und im gewöhnlichen Licht vollkommen homogener Beschaffenheit zerfallen im polarisierten Licht in gewöhnlich zwei, selten mehrere Teilindividuen, die sich durch geringe Abweichung in der Stärke der Doppelbrechung oder der Lage der Schwingungsrichtungen unterscheiden und nach den optischen Verhältnissen, sowie dem niederen Kalkgehalt zu den Enstatitaugiten WAHLS (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **26**. 1; C. **1907**. II. 627) gehören. Diese Pyroxene mechanisch zu trennen, war unmöglich, DITTRICH analysierte das u. Mk. sehr helle Gemenge und das ganze Gestein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 705—11. 1/12. 1907. Freiburg.) HAZARD.

F. Tannhäuser, *Ergebnisse der petrographisch-geologischen Untersuchungen des Neuroder Gabbrozuges in der Grafschaft Glatz.* Ein Stammmagma hat *Gabbro* u. Diabas geliefert, als Differentiationsprodd. und Nachschübe treten Olivingabbro, Forellenstein, Serpentin, Anorthosite, Pyroxenite, Gabbropegmatite, -aplite, Spessartite

und Diabasgänge auf. Der Gabbro ist dynamometamorph verändert, indem aus dem Diallag blaßgrüne, strahlsteinartige Hornblende hervorgegangen ist; in gleicher Weise ist im Diabas aus dem Labrador Saussurit, aus dem Diallag uralitische Hornblende geworden. Letzteres Gestein dürfte nach seiner Genesis als diabasische Randfacies des Gabbro oder als Gabbrodiabas zu bezeichnen sein. Als Durchbruchszeit des Gabbro wird die der B. des unteren oberdevonischen Hauptkalkes angenommen. Vom Gabbro und Diabas wird je eine Analyse LINDNERs angeführt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 841—47. [21/11.* 1907.].) ETZOLD.

Walfr. Petersson, *Die Eisenerzvorkommen in den Gemeinden Jukkasjärvi und Gellivare im schwedischen Regierungsbezirk Norbotten.* Kiirunavaara besteht namentlich aus Schwarzerz, Blutstein bildet nur untergeordnete Mengen im Süden. Das Erz ist ein äußerst feines Gemenge von Magnetit, bezw. Eisenglanz und Apatit in sehr wechselnden Verhältnissen, etwa 2—4% kommen noch auf Quarz, Glimmer, Hornblende, Talk und Kalkspat. Auf S kommen im allgemeinen nicht über 0,05, auf TiO_2 0,04—0,80%. Der P-Gehalt wechselt so rasch und beeinflußt das Aussehen so wenig, daß man nach einer großen Anzahl von Bestst. den Abbau einrichtet und so einen gewünschten Durchschnittsgehalt erzielt. Als Quantitätsschätzung wird angegeben, daß unter 286 000 qm etwa 480 000 000 t Erz lagern. — Luossavaara hat mit Kiirunavaara große Ähnlichkeit u. enthält etwa 22 500 000 t Erz. (Stahl u. Eisen **27**. 1571—76. 30/10. 1907.) ETZOLD.

Th. Döring, *Untersuchung der Leipnitzer Braunkohle.* Die bei Tanndorf, Bez. Leipzig, seit 1900 vom Staatsfiskus geförderte Kohle hat grubenfeucht einen Heizwert von 2500—2700, bis zum Gehalt von 6% W. getrocknet, einen solchen von 5470 Calorien. Verschieden stark getrocknete Proben nehmen aus der Luft soviel W. auf, daß der Gehalt an solchem wieder auf ungefähr 15—16% steigt, bis zu diesem Wassergehalt entwässert sich die Kohle auch an der Luft. In mit Feuchtigkeit gesättigter Luft steigt der Wassergehalt langsam auf 26,3—27%. Analytisch (s. das Original) wurde festgestellt, daß die eigentliche Kohlensubstanz unter O-Aufnahme relativ um so ärmer an N, C u. H wird, je weiter man das Trocknen treibt. Durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf geht C ebenfalls stark zurück, H reichert sich relativ an. Beim Trocknen im Vakuum werden N und C weniger heruntergedrückt, so daß diese Methode für den Heizwert am günstigsten zu sein scheint. Was in letzterem Falle in der Kohle stattfindet, ist nicht zu entscheiden, bei dem verschiedenen Trocknen erfolgt außer der O-Aufnahme eine B. von CO_2 u. H_2O. Die Asche enthielt 10,85% S u. 21,37% Al_2O_3 + Fe_2O_3 (letzteres weit überwiegend). Besondere Sorgfalt wurde auf die Fähigkeit der Selbstentzündung namentlich der getrockneten Kohle verwendet, da eine solche in der Praxis zweimal eingetreten war. Es wurde der Gehalt an ungesättigten Verbb. u. Schwefeleisen, sowie die aufnehmbare O-Menge bestimmt, die Temperatursteigerung bei Durchfeuchtung mit zimmerwarmem W. beobachtet und der Entzündungspunkt ermittelt. Alle diese Laboratoriumsverss. ließen auch bei Erhitzung bis 100° keine Selbstentzündungsgefahr erkennen, dagegen ist weiteres Erhitzen bedenklich, da von etwa 150° ab die O-Aufnahme so rapid erfolgt, daß in dem Pulver die Temperatur von selbst bis zur Entzündung steigt. Die Verss. auf Wachsextraktion u. Verschwelung fielen nicht ermutigend aus. (Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr **1907**. A. 1—26; Sep. v. Vf.) ETZOLD.

R. Goldsmith, *Der Jerseyit.* Der zuerst für eine Ofenschlacke gehaltene, aber die WITTMANSTEDTENschen Figuren zeigende Meteorit hatte Härte 6, D. 3,636. Farbe

fast schwarz, polierte Fläche graulichweiß. Spektroskopisch wurde Ca, Ba und Li nachgewiesen, Coronium fehlte. W. J. Williams fand folgende Zus.:

SiO	TiO_2	SnO_2	Bi_2O_3	CuO	NiO	Fe	Al_2O_3
42,80	1,90	0,49	0,22	0,26	2,00	44,36	4,18

CaO	K_2O	Na_2O	C	S	P	ab $O = P + S$	Summe
Sp.	0,92	0,80	1,84	0,34	0,12	0,23	100,00

(Journ. Franklin Inst. **164**. 369—73. Nov. 1907.) Etzold.

Analytische Chemie.

Georges Denigès, *Die chronometrische Methode, angewandt in der quantitativen Analyse.* Bei den nicht augenblicklich eintretenden Umsetzungen läßt sich häufig die Zeit, welche bis zum Auftreten der ersten Trübung verstreicht, genau bestimmen. Auch ergibt sich bei Einhaltung bestimmter Temperatur- und Verdünnungsbedingungen innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen des einen Flüssigkeitsbestandteiles (der andere bleibt konstant) eine Beziehung zwischen dieser Konzentration und der Zeit bis zum Auftreten der Trübung. Hierauf baut Vf. eine neue Methode der quantitativen Analyse, die sogenannte „chronometrische Methode", auf; dieselbe hat den Vorzug der raschen Ausführbarkeit, einer großen Einfachheit und eines geringen Materialverbrauches. Als Beispiele werden folgende Reagenzien und einige Vertreter verschiedener organischer Körperklassen aufgeführt, für welche diese neue Methode geeignet ist. 1. Mercurisulfatlsg., aus 5 g HgO, 20 ccm H_2SO_4 und 100 ccm W. 2. Mercuriacetatlsg., aus 5 g Mercuriacetat, 1 ccm Essigsäure und 100 ccm W. 3. Anilinlsg., bereitet durch Schütteln von 2 ccm Anilin mit 100 ccm W. und Filtrieren.

1. Chronometrische Bestimmungen mit Hilfe von Mercurisulfat. Bestimmen läßt sich auf diese Weise z. B. die *Acetondicarbonsäure* in k. wss. Lsg., das *Thiophen* in k. methylalkoh. Lsg. und das *Aceton* in sd. wss. oder methylalkoh. Lsg. Man versetzt z. B. in einem Reagensrohre von 16—17 cm Länge und 16 bis 17 mm Durchmesser 5 ccm der acetondicarbonsäurehaltigen Fl. bei einer Temperatur von genau 20° auf einmal mit 0,5 ccm der Mercurisulfatlsg., verschließt die Röhre mit dem Daumen der linken Hand, erteilt der Fl. zwei kräftige Stöße von oben nach unten und setzt sofort mit der rechten Hand einen Zeitmesser in Tätigkeit, welchen man in dem Augenblick wieder anhält, wo die erste Trübung in der in Augenhöhe in einer Entfernung von 30—40 cm befindlichen Reagensröhre erkennbar wird. Bestimmbar sind auf diese Weise Mengen von 1 cg bis 8 g pro l, am sichersten jedoch die schwächeren Konzentrationen. Thiophen läßt sich in Mengen von 10—50 cg pro l Bzl. bestimmen, indem man 5 ccm Mercurisulfatlsg. mit 15 ccm acetonfreiem Holzgeist mischt und 10 ccm des Gemisches mit 1 ccm des betreffenden Bzl. versetzt und wie oben weiter verfährt. Der Acetongehalt eines Harns läßt sich nach vorausgegangener Dest. auf chronometrischem Wege bei der Temperatur des sd. Wasserbades rasch bestimmen.

2. Chronometrische Bestimmungen mit Hilfe von Mercuriacetat. Mit Hilfe von Mercuriacetat läßt sich u. a. *Malonsäure* in Mengen von weniger als 10 g pro l bestimmen. — 3. Chronometrische Bestimmungen mit Hilfe von Anilinlösung. Hier kommen die Aldehyde, vor allem *Formaldehyd* in Betracht. Zur Best. des Formaldehydgehaltes versetzt man in der bei Acetondicarbonsäure angegebenen Weise 5 ccm der fraglichen Fl., deren Aldehydgehalt 1‰ nicht übersteigen darf, bei 20° mit 2 ccm Anilinlsg., schüttelt und beobachtet

die Zeit bis zum Eintritt der Trübung. Erforderlich ist es, die zu bestimmende Formollsg. mindestens 2 Stunden vor der Best. auf die notwendige Verdünnung zu bringen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 394—405. Nov. 1907.) DÜSTERBEHN.

S. Maisel, *Ein neuer Flimmerpolarisationsphotometer.* Die üblichen Flimmerphotometer von ROOD, SIMMANCE, KRÜSS u. BECHSTEIN haben den Nachteil, daß durch allzuplötzliche Aufeinanderfolge der verschiedenen Beleuchtungsintensitäten des Sehfeldes das Auge des Beobachters schnell ermüdet. In dem *Photometer* des Vfs. wird dies dadurch beseitigt, daß der Übergang von der einen Lichtintensität zu der anderen nach dem Sinusgesetz, erfolgt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. Physik. Teil. 193—97. 28/10. 1907. Petersburg. Berginstitut.) V. ZAWIDZKI.

Dard, *Apparat für Gold-, Silber- etc. Proben, welcher die sauren Dämpfe absorbiert und an jedem Kamin angebracht werden kann.* Der App. besteht aus einem auf Eisenfüßen stehenden Kasten von trockenem Holz, dessen Innenwand mit einem in seinem unteren Teile durchlöcherten Bleiblech ausgeschlagen ist; der Zwischenraum dient zur Aufnahme von Marmorstückchen. Nach unten ist das Bleiblech trichterförmig verlängert, damit die Zersetzungsprodd. des Marmors abfließen können. Der Kasten ist geschlossen mit einem ebenfalls mit Blei überzogenen, beweglichen Deckel, dessen Rand in einer Wasserrinne eintaucht; auf diese Weise wird ein vollkommen gasdichter Verschluß erzeugt. Mittendurch den Kasten geht ein Kamin von Bleirohr, welcher die Fortführung der CO_2-Gase befördert. Unter der Wölbung des Kastens können 4, 6, 8 oder mehr Kölbchen auf Drahtnetzen erhitzt werden. Der Marmor nimmt sofort alle sauren Dämpfe auf und beseitigt so alle Unannehmlichkeiten, welche sonst beim Arbeiten mit Salpetersäure-, Chlor- etc. Dämpfen entstehen. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 425—26. Nov. 1907.) DITTRICH.

Otto Rahn, *Bakteriologische Untersuchungen über das Trocknen des Bodens.* Eine bei Zimmertemperatur getrocknete Erdprobe bewirkt bakterielle Zerss. schneller, als die unter sonst gleichen Bedingungen feucht gehaltene Vergleichsprobe und als die feuchte Muttererde. Dies wurde durch viele Verss. über Säurebildung in Zuckerlsg., CO_2-Entw. in Zuckerlsg. mit $CaCO_3$, NH_3-Bildung in Harnstoff- und Peptonlsg. nachgewiesen. Der Unterschied zwischen trockner und feuchter Erde war am stärksten bei Gartenerde, geringer bei Lauchstedter Erde und gar nicht vorhanden bei Cunrauer Sandboden. Die verschiedene Schnelligkeit des Trocknens hat nur einen geringen Einfluß auf die Größe der Differenz. Die Keimzahl, welche Erde auf Gelatine entwickelt, wird durch das Trocknen stets verringert. Der Unterschied beruht nicht auf physikalischen Eigenschaften, da sowohl die in W. verteilten Erdproben, wie die Filtrate den Unterschied zwischen trocken und feucht noch deutlich zeigen. Eine stärkere Aufschließung von Bodenbestandteilen kann nicht zur alleinigen Erklärung dienen, da bei reichlichem Zusatz von Kaliphosphaten und Asparagin der Unterschied erhalten bleibt; auch der verschiedene KNO_3-Gehalt der Erden bewirkt nicht die Differenzen. Die Substanz, welche sie bewirkt, ist kochfest und durch Filtrierpapier filtrierbar. Es ist unentschieden, ob es sich um eine Hemmung durch die feuchte Erde oder um eine Beschleunigung durch die trockne Erde handelt. Trockne Erde verliert nach dem Anfeuchten schon in 24 Stunden den größten Teil ihrer intensiveren Fäulniskraft und unterscheidet sich bald gar nicht mehr von der feuchten Originalerde. Senfpflanzen wuchsen in trocken gewesener Erde besser als in dauernd feucht gehaltener. Es ist aber nicht sicher, ob dieser Unterschied nicht vorwiegend auf Kosten des verschiedenen Salpetergehaltes zu setzen ist.

Die Verss. ergaben auch, daß bei der *Beurteilung von Böden* nach der REMYschen

Methode leicht Fehler entstehen können, wenn man Wasserverluste nicht streng vermeidet. Es scheint, daß den löslichen Mineralstoffen der verschiedenen Böden doch eine größere Rolle bei dem REMYschen Verf. zukommt, als man allgemein annimmt. Ferner ist dabei die Art der Impfung von Einfluß. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 38—61. 6/12. [Ende Aug.] 1907. Halle a. d. S. Bakter. Abteilung d. kulturchem. Versuchsstat.) PROSKAUER.

F. Hundeshagen, *Vorschläge zu einer praktischeren Fassung der Ergebnisse von technischen Wasseranalysen und rationelle Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die technische Reinigung der Betriebswässer.* (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.—22/9. 1907 in Goslar.) Vf. gibt zunächst die Formeln für die bei dem Kalksoda- u. Sodaverf. u. dem Barytverf. stattfindenden Umsetzungsrkk., bespricht sodann die Zwecke, die mit der Anwendung dieser Verff. jeweils verfolgt werden, u. schlägt vor, statt der alten, unzulänglichen Unterscheidungen von vorübergehender und bleibender Härte, von Carbonat-, richtiger Dicarbonat- und Nichtcarbonathärte zu sprechen, welche neuen Begriffe sich keineswegs immer mit den alten decken, vor diesen aber den Vorzug größerer Klarheit und Einfachheit besitzen. Während für die Beurteilung eines W. Angaben über alle wesentlichen Bestandteile erwünscht sind, sind für die zum Zwecke der Reinigung auszuführenden Berechnungen quantitative Bestst. notwendig nur von CaO, MgO, gebundener und freier CO_2 u. von H_2SO_4, also von denjenigen Stoffen, die hauptsächlich zur Krustenbildung, z. B. von Kesselspeisewasser, beitragen. Es empfiehlt sich, die hierfür gefundenen Werte in Härteäquivalente, also bezogen auf Gewichtsteile CaO in 100000 Teilen W., umzurechnen. Eine beigegebene Tabelle erleichtert die nötigen Umrechnungen. Vf. diskutiert weiterhin eingehend die einzelnen Möglichkeiten, mit denen bei der chemischen Reinigung von Betriebswässern mittels der genannten Verff. gerechnet werden muß, gibt rationelle Formeln zur Best. und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verf. hierfür an und zeigt an zahlreichen Beispielen die praktische Brauchbarkeit seiner Vorschläge. Da Vf. in einiger Zeit in einer größeren Arbeit diesen Gegenstand nochmals behandeln will, sei zunächst wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 457—78. 15/12. 1907. Stuttgart.) RÜHLE.

W. u. J. Docters van Leeuwen-Reijnvaan, *Über das Färben der jüngsten Zellwände in Vegetationspunkten.* Vff. geben zum Färben von Schnitten mit jungen Zellwänden zwei neue Methoden an: 1. Die Schnitte werden in Kernschwarz (von GRÜBLER) dann in Safraninlsg. gefärbt und mit A oder A + HCl differenziert. Das Chromatin in den Kernen wird schwarz, die Nucleolen werden rot, das Plasma rosa, die Zellwände hellrot. Man erhält auch bei Ersatz des Safranins durch Hämatoxylin gute Resultate. 2. Lichtgrün mit etwas Formaldehyd, besonders zusammen mit Hämatoxylin gibt gute Färbungen. Die Zellkerne werden dunkel, das Cytoplasma grünblau, die Zellwände dunkelviolett oder dunkelgrün. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 470—73. 27/11. [16/10.] 1907.) LÖB.

L. Vandam, *Nachweis von Fluorverbindungen im Wein.* Zum Nachweis der zwecks Haltbarmachung von Wein vielfach zugesetzten Fluorpräparate verwendet Vf. das Verf. von BLAREZ (Ann. Chim. analyt. appl. **10**. 73) mit einigen Abänderungen: Zu 200 ccm Wein fügt man erst einige Tropfen einer Natriumsulfatlösung (20 : 100) und sodann in der Kälte 10 ccm einer Lsg. von Bariumacetat (1 : 10) und läßt 12 Stdn. absitzen. Man erhält so oder in manchen Fällen erst

nach Aufkochen eine klare Fl. über dem Nd., von dem sie durch Dekantieren und zuletzt durch Filtrieren getrennt wird. Den gut gewaschenen Nd. verascht man nach vorherigem Trocknen bei 100—110° in einem Platintiegel, fügt 1—2 Tropfen W. hinzu und übergießt ihn mit kons. H_2SO_4. Den Rand des Tiegels bedeckt man mit einem Gummiring, legt darauf ein auf der konvexen Seite mit einem Paraffinüberzug versehenes Uhrglas, auf welchem Zeichnungen eingeritzt sind, und setzt den so beschickten Tiegel auf ein kochendes Wasserbad; damit die Paraffinschicht nicht schmilzt, kühlt man dieselb', am besten mit einem kleinen App., welcher aus einer Flasche ohne Boden besteht; dieselbe ist unten mit einer Blase überzogen, im Hals sitzt ein doppelt durchbohrter Stopfen, durch dessen eine Durchbohrung ein Rohr bis an den Boden kaltes W. zuführt, während durch ein zweites in der anderen Durchbohrung steckendes Rohr das warme W. weggeführt wird; die Blase legt sich dabei durch den Druck des W. fest an das Uhrglas an. Nach einer halben Stunde Erhitzens unterbricht man die Kühlung und entfernt das Paraffin. Bei Ggw. von Fluor, selbst von 10 mg NH_4F im Liter, zeigt sich das Uhrglas geätzt. Da die Ätzung der Menge des vorhandenen Fluors entspricht, läßt sich, wenn man sich Vergleichsproben macht, sogar annähernd die Menge des vorhandenen Fluors feststellen. Bei Ggw. von Spuren Fe erkennt man die Ätzung nur dann, wenn man auf das abgekühlte Uhrglas haucht. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 466—68. 15/12. 1907.) DITTRICH.

Fernand Repiton, *Über zwei Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure mit Rücksicht auf die Darstellung einer zur Titration von Uran dienenden Lösung in der Analyse der Calciumphosphatprodukte.* (Cf. Moniteur scient. [4] **21**. II. 753; C. **1907**. II. 2078.) Da man bei der *titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure mit Uran* je nach den Bedingungen verschiedene Resultate erhält, muß bei der Unters. von Calciumphosphatprodd. die Titerstellung ebenfalls mit Calciumphosphat (calciniertes Tricalciumphosphat) ausgeführt werden. Zur Analyse des letzteren schlägt Vf. vor, die Phosphorsäure vom Kalk durch Zusatz einer Eisennitratlsg., deren Gehalt an Eisenoxyd genau bekannt ist, zu trennen, das überschüssige Eisen als basisches Acetat zu fällen u. Eisenphosphat gemeinsam mit dem überschüssigen Oxyd zu wägen. Scheut man die Schwierigkeit des Auswaschens des Acetatphosphatnd., so löst man das basische Acetat in Eg., wägt das Phosphat allein und bestimmt das gel. Eisen titrimetrisch. Die Differenz des Eisenphosphat-Eisenoxydgewichts (bezw. der Summe der Gewichte des gel. Eisens und des Phosphates) und des bekannten Gewichtes des als Nitrat zugesetzten Eisenoxyds ergibt das Gewicht von P_2O_5. Vf. erhielt nach diesen Methoden die gleichen Resultate wie nach der Molybdatmethode. (Moniteur scient. [4] **21**. II. 815—16. Dez. 1907.) GROSCHUFF.

Arnold William Gregory u. **James Mc Callum**, *Zwei volumetrische Methoden für die Bestimmung des Chroms.* WALTERS (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1550; C. **1906**. I. 595) hat zur Best. von *Chrom* und Mangan im Stahl die salpetersaure Lsg. der Probe in Ggw. von $AgNO_3$ mit Ammoniumpersulfat oxydiert und die hierbei entstehende Chromsäure und Übermangansäure zusammen mit Ferrosulfat, die Übermangansäure allein aber mit Natriumarsenit titriert, so daß also das Chrom nur als Differenz bestimmt werden kann. Andererseits hat KLEINE (Stahl u. Eisen **26**. 396; C. **1906**. I. 1573) zuerst das Mangan abgeschieden und dann das Eisen durch Extraktion mit Ä. entfernt, was sehr zeitraubend ist. Folgende Modifizierung des Verf. gibt schnell gute Resultate: Bei abwesendem Mangan fügt man zur Lsg. der Eisenprobe Salpetersäure, 20 ccm einer 1%ig. $AgNO_3$-Lsg. und ca. 10 g Ammoniumpersulfat und kocht 5 Min. lang, wobei Chromsäure entsteht, und das überschüssige Oxydationsmittel zers. wird. Um sich hiervon zu überzeugen,

fügt man einige ccm einer verd. $MnSO_4$-Lsg. hinzu und reduziert etwa gebildete Übermangansäure durch tropfenweisen Zusatz von verd. Wasserstoffsuperoxyd. Nun kocht man noch einmal auf, kühlt ab, verdünnt, fügt überschüssiges Ferrosulfat hinzu und titriert mit Dichromat zurück. — Enthält der Stahl Chrom und Mangan, so löst man 2 g davon in möglichst wenig HNO_3, fügt $AgNO_3$ und Persulfat hinzu, kocht einige Minuten und versetzt mit so viel Ammoniumchlorid, daß fast alles Silber gefällt wird. Durch Kochen wird die Übermangansäure in $MnCl_2$ und Manganoxydhydrat übergeführt. Nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen filtriert man durch Asbest, nimmt vom Filtrat die Hälfte des ursprünglichen Volumens und verfährt wie oben. Das Volumen des Nd. kann vernachlässigt werden.

Ein zweites Verf. beruht darauf, daß eine Chromisalzlsg. *durch Natriumbismutat* beim Kochen der Lsg. zu Chromsäure oxydiert wird, während gleichzeitig vorhandenes Mangan schon in der Kälte zu Übermangansäure oxydiert wird, die beim Kochen als MnO_2 gefällt wird (vgl. Ibbotson, Brearley, Chem. News **84**. 247: C. **1902**. I. 69). Zur Analyse löst man 2 g Eisen in HNO_3, fügt langsam ca. 3 g Natriumbismutat hinzu und kocht, bis alles Mn gefällt ist. Mit einer kleinen Menge sehr verd. HCl löst man den Nd. wieder auf, gibt überschüssiges $AgNO_3$ hinzu, kocht, filtriert durch Asbest und titriert in gewöhnlicher Weise. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 237. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1846—49. November 1907. Frodingham. Appleby Iron Works.) Franz.

Walter Neumann, *Qualitativer Nachweis kleiner Zinkmengen auf elektrochemischem Wege.* Die vorgeschlagene Rk. besteht in der elektrolytischen Ausfällung von Zink aus alkal. Lsg. auf einer Kupferkathode in einer sehr kleinen Elektrolysierzelle. Die intensive Farbwrkg. sehr dünner Metallschichten gewährleistet die Sichtbarkeit sehr kleiner Mengen. Als Anode dient ein Pt-Draht, als Kathode ein dünner Cu-Draht von 0,5 mm Durchmesser. Bei einer $^1/_{100}$-n. Zinklsg. und 10 Volt Spannung ist die Abscheidung bereits in Bruchteilen einer Minute sichtbar, bei Anwendung einer $^1/_{40000}$-n. Lsg. nach 3-stdg. Elektrolyse. Bei so langen Verss. empfiehlt es sich, die Lsg. zu kühlen. Da der Vers. mit $^1/_{10}$ ccm ausgeführt werden kann, so gelingt der Nachweis von $0{,}16 \cdot 10^{-6}$ g Zink. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 751—52. 22/11. [28/10.] 1907. Physik.-Chem. Inst. Leipzig.) Sackur.

Gabriel Bertrand und **Maurice Javillier**, *Über eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Zink.* Durch die nachstehend beschriebene Abänderung des von den Vff. vor einiger Zeit ausgearbeiteten Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 900; C. **1907**. I. 424) ist es möglich geworden, Zn in einer Verdünnung von 1 : 20000000 mit denkbar größter Sicherheit in Ggw. der verschiedenartigsten Elemente nachzuweisen. — Man löst die betreffende Substanz in Königswasser, dampft die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand in verd. HCl wieder auf und behandelt die Lsg. mit H_2S. Das Filtrat des H_2S-Nd. befreit man durch Kochen vom überschüssigen Gas, gießt die Fl. in so viel NH_3, daß das Gemisch 4—5% freies NH_3 = 20—25% gesättigte Ammoniakflüssigkeit enthält, setzt H_2O_2 hinzu, um das Mn in Superoxyd zu überführen und zu fällen, und filtriert. Den Nd. löst man in konz. HCl wieder auf, fällt von neuem mit NH_3 und H_2O_2 und wiederholt diesen Prozeß noch einmal. Die vereinigten ammoniakalischen Fll. enthalten die Gesamtmenge des Zn; man erhitzt sie zum Sieden und versetzt sie allmählich mit der genügenden Menge Kalkmilch, um sämtliches Ammoniak in Freiheit zu setzen und alles Zn als Zinkat zu fällen. Man kocht so lange, bis keine alkal. Dämpfe mehr entweichen, vergewissert sich sodann durch Zusatz von etwas Kalkwasser von der völligen Abwesenheit von NH_3, filtriert, wäscht den Nd. mit gesättigtem

Kalkwasser, löst ihn in reiner HCl, dampft die Lsg. in einer Platinschale zur Trockne, nimmt den aus $ZnCl_2$ und $CaCl_2$ bestehenden Rückstand in einigen ccm 5%ig. Natriumacetatlsg. wieder auf und sättigt die Lsg. mit H_2S. Nach mindestens 24-stdg. Stehen sammelt man das ZnS auf einem Filter, wäscht es gründlich mit gesättigtem, mit Essigsäure angesäuertem H_2S-Wasser aus, löst es auf dem Filter in etwas 5%ig. H_2SO_4, dampft die Lsg. in einer Platinschale zur Trockne, wägt und multipliziert das Gewicht mit 0,4052. Die Ggw. von CO_2 ist nach Möglichkeit auszuschließen. — Etwa vorhandenes Ni und Co, welches bis zum Schlusse das Zn begleiten wird, muß von diesem nach einer der bekannten Methoden getrennt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 924—26. [25/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

Duyk, *Nachweis und Bestimmung von Spuren von Mangan.* Bringt man eine schwach alkal. Lsg. von Kaliumhypochlorit (1 : 10) unter Zusatz von einer Spur Mangansalz zum Kochen und fügt einen Tropfen Kupfersulfatlsg. hinzu, so erhält man zunächst einen Nd. von CuO; bei weiterem Kochen färbt sich die über dem Nd. stehende Fl. infolge Permanganatbildung prachtvoll violett. Die Intensität der Färbung entspricht dem Mangangehalt, u. es läßt sich darauf eine colorimetrische Best. von Mn gründen. Hypochlorite von Kalk u. Natron geben dieselbe Färbung. Die Rk. wird verhindert, wenn die Fll. zu stark alkal. oder zu verd. sind; die Färbung verschwindet bei Ggw. reduzierender Mittel. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 465—66. 15/12. 1907. Lab. d. belgischen Finanzministeriums.) DITTRICH.

M. Dittrich u. S. Freund, *Über gleichzeitige Abscheidung von Titan und Zirkon bei Gegenwart von Eisen.* Die früher von KNOP u. COHEN (N. Jahrb. f. Mineral. **1884**. I. Briefl. Mitt. 187) ausgeführte Trennung des Fe von Ti u. Zr in weinsaurer Lsg. durch Ammoniumsulfid erwies sich infolge der Schwierigkeit der Weinsäurezerstörung als praktisch nicht besonders brauchbar. Weit besser gelingt die Trennung, wenn man Titan und Zirkon bei Ggw. von Salzen schwacher SS., wie Natriumacetat oder Thiosulfat, durch Kochen ausfällt u. im Filtrat das Eisen bestimmt. In der Summe von $TiO_2 + ZrO_2$ wird dann das TiO_2 nach WELLER colorimetrisch und das ZrO_2, wie DITTRICH u POHL (Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 236; C. **1905**. I. 694) beschrieben, aus der Differenz ermittelt. Bedingung bei dieser Methode ist, daß Eisen nur in der Ferroform vorhanden sein darf, da es sonst von Titan und Zirkon mitgerissen wird. Man reduziert deshalb durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die schwach saure u., wenn nötig, neutralisierte Lsg. der Sulfate von Fe, Ti u. Zr, welche, ebenso wie früher, aus reinen Substanzen hergestellt war und sich in einem Literkolben befindet, erhitzt sie nach Zugeben einer konz. Lsg. von etwa 5 g Natriumacetat oder Thiosulfat im CO_2-Strom etwa $^1/_2$ Stde. lang und filtriert dann $TiO_2 + ZrO_2$ ab; der ausgefällte Nd. ist flockig und gut filtrierbar. Zum Schutz gegen Oxydation durch die Luft verschließt man den Kolben durch einen dreifach durchbohrten Stopfen; durch zwei Öffnungen gehen Zu- und Ableitungsröhren für H_2S, bezw. CO_2, durch die dritte ein Tropftrichter, welcher zum Zufließenlassen der Salzlsgg. bestimmt ist. — In gleicher Weise läßt sich auch $TiO_2 + ZrO_2$ durch schweflige S., jedoch nur in schwach salzsaurer Lsg., abscheiden; letztere erhält man, wenn man die gefällten Metalloxyde mit Natriumcarbonat schmilzt und die Schmelze in Salzsäure löst. — Am einfachsten erfolgt die Abscheidung aus schwach schwefelsaurer Lsg. durch Kochen von (etwa 5—10 g) Ammoniumsulfat; dadurch werden die vermutlich kolloidal in Lsg. befindlichen Ti- u. Zr-Verbb. zerlegt u. fallen ebenfalls als Hydroxyde aus. — Die bei jeder Methode mitgeteilten Resultate von Analysen abgewogener Mengen reiner Substanzen zeigen mit den angewandten Mengen gute Übereinstimmung. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 337—43. 14/12. [7/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von M. DITTRICH.) DITTRICH.

M. Dittrich u. S. Freund, *Über eine neue Trennung von Titan und Zirkonium.* Fast neutrale Lsgg. von Titannitrat werden durch Lsgg. von Natrium- oder Ammoniumsalicylat in der Siedehitze nicht gefällt, sondern nur gelb gefärbt, während aus Zirkonnitratlsgg. dadurch ein w., im Überschuß unl. Nd. von Zirkonsalicylat abgeschieden wird. Auf dieses verschiedene Verhalten gründen Vff. eine neue Trennung von Ti u. Zr. Man läßt das Gemisch von Ti- u. Zr-Salzlsg. in die siedendheiße Ammoniumsalicylatlsg. langsam eintropfen, kocht noch einige Zeit, filtriert den Nd. ab und wäscht ihn mit heißer Ammoniumsalicylatlsg. aus, bis die Gelbfärbung verschwunden ist; im Filtrat wird das Ti durch Kochen mit Ammoniak im Überschuß abgeschieden. Beide Ndd. werden vor dem Gebläse scharf geglüht. Die Trennung ist zu wiederholen, wenn das ZrO_2 nach Schmelzen mit $NaHSO_4$ durch Prüfung mit H_2O_2 sich als TiO_2-haltig erweisen sollte. Einige Analysen belegen die Brauchbarkeit der Methode. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 344—45. 14/12. [7/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von M. DITTRICH.) DITTRICH.

M. Dittrich u. S. Freund, *Trennung von Titan und Thorium mittels Ammoniumsalicylat.* In gleicher Weise wie Titan von Zirkonium (s. vorst. Ref.) läßt es sich auch von Thorium durch Ammoniumsalicylat trennen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 346—47. 14/12. [7/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von M. DITTRICH.) DITTRICH.

M. Dittrich u. S. Freund, *Trennung des Thoriums, Titans und Zirkoniums von Eisen.* Die verschiedenen Trennungsmethoden (s. vorsteh. Reff.) suchten Vff. auch zur Trennung von Th, Ti u. Zr von Fe anzuwenden. Titan und Thorium lassen sich von Eisen bei Ggw. von Natriumacetat zusammen durch Kochen abscheiden, in dem Gemisch der geglühten Oxyde läßt sich dann TiO_2 colorimetrisch bestimmen, ohne daß dabei die Ggw. von ThO_2 stört. — Ebenso läßt sich Zirkonium u. Thorium von Eisen trennen; Zr u. Th wurden nach GLASER (Ztschr. f. anal. Ch. **36**. 213; C. **97**. I. 851) in der Modifikation von JANNASCH (Prakt. Leitfaden zur Gewichtsanalyse II. Aufl. 430) getrennt, welche auf der größeren Löslichkeit des Zirkoniumoxalats als des entsprechenden Thoriumsalzes in Ammoniumoxalat beruht. — Titan, Zirkonium und Thorium werden zunächst von Eisen durch Natriumacetat getrennt, Ti von Zr u. Th nach Überführung in Nitrate durch Ammoniumsalicylat und Zr von Th. durch Ammoniumoxalat geschieden. — Alle mitgeteilten Analysen stimmen mit den angewandten Mengen genügend überein. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 348—52. 14/12. [7/11.] 1907. Heidelberg. Lab. v. M. DITTRICH.) DITTRICH.

A. Beythien und **R. Hennicke**, *Beiträge zur quantitativen Analyse organischer Gemische mit Hilfe des Refraktometers.* Es wurden Verss. angestellt, die Ermittlung des *Lichtbrechungsvermögens zur quantitativen Best. von Mischungen organischer Substanzen* mit heranzuziehen. Verwendet wurden dabei *Schwefelkohlenstoff*, *Terpentinöl*, *Tetrachlorkohlenstoff* und *Xylol* einerseits, *Aceton*, *Äthylbromid* und *Chloroform* andererseits. Es zeigte sich nun, daß die empirisch gefundenen Werte wesentlich abwichen von den, unter Annahme einer gesetzmäßigen Beziehung zwischen der prozentualen Menge der Einzelbestandteile und dem Brechungsvermögen der Mischung, berechneten Werten. Der Grund für diese Erscheinung ist in der beim Mischen zweier Fll. eintretenden Volumenänderung zu suchen. Vff. haben festgestellt, daß beim Zusammengießen von CCl_4 und Aceton, sowie von Xylol und Bromäthyl eine geringe Kontraktion eintritt, und daß Gemische von Terpentinöl mit Aceton und von CS_2 mit $CHCl_3$ eine geringe Ausdehnung zeigen, beim Vermischen von CS_2 mit Aceton tritt eine beträchtliche Volumen-

zunahme ein. 45 Vol.-% CS_2, mit 55 Vol.-% Aceton (ca. äquimolekularen Mengen) vermischt, zeigen die größte Volumenzunahme von 1,49%.

Die Berechnung der Werte läßt sich mit Hilfe folgender Gleichung der geraden Linie ausführen: $y = \frac{n_1 - n_2}{100} \cdot x + n_2$; n_1 = Brechungsindex des stärker brechenden Mediums, n_2 = dem des schwächer brechenden. Ist der Prozentgehalt der Lsg. an dem stärker brechenden Bestandteil bekannt, so wird dieser Wert für y in die Gleichung eingesetzt und es kann die zugehörige Refraktion berechnet werden. Ist der Brechungsindex einer Mischung aus 2 Komponenten ermittelt, so wird dieser für x eingesetzt, und der Prozentgehalt des stärker brechenden Teiles läßt sich berechnen. Das Mittel zur Ausschaltung des durch die Volumenänderung bedingten Fehlers besteht darin, daß man die Gleichung der Geraden nicht aus dem Brechungsindex der Bestandteile, sondern aus der Refraktion zweier selbsthergestellter Mischungen ableitet, von denen die eine weniger, die andere mehr von dem stärker brechenden Stoffe enthält, als die zu analysierende Mischung.

Bei Mischungen aus 3 Komponenten läßt sich die Methode dann anwenden, wenn die Menge der einen auf andere Weise quantitativ ermittelt werden kann. Die Methode kann mittels des Butterrefraktometers ausgeführt werden. Der Endpunkt 0 des letzteren entspricht einer Refraktion von 1,4220, der Endpunkt 100 einer solchen von 1,4895. Vff. haben eine Tabelle zusammengestellt, welche für jeden Grad des Butterrefraktometers den entsprechenden Brechungsindex enthält. Es empfiehlt sich, die Beobachtung im Na-Licht auszuführen und die Brechungsindices auf die D-Linie zu beziehen. Vff. glauben, daß die Methode bei der *Analyse von Geheimmitteln* gute Dienste leisten kann.

Aus den von den Vff. gegebenen Tabellen sind folgende Brechungsindices anzuführen: Aceton n_D = 1,3620 (t = 15°), = 1,3590 (t = 20°); CS_2 n_D = 1,6315 (t = 15°); Terpentinöl n_D = 1,4690 (t = 20°); CCl_4 n_D = 1,4630 (t = 20°); Äthylbromid n_D = 1,4254 (t = 15°); Xylol n_D = 1,4968 (t = 15°); $CHCl_3$ n_D = 1,4466 (t = 15°). (Pharm. Zentralhalle **48**. 1005—13. 5/12. [November] 1907. Dresden. Chem. Untersuch.-Amt der Stadt.) HEIDUSCHKA.

L. Tsalapatani, *Nachweis der Methylamine neben Ammoniak.* Neutralisiert man eine Lsg. von *Mono-*, *Di-* oder *Trimethylamin* mit HCl, dampft zur Trockne, löst in 95%ig. A. und erwärmt 5 ccm dieser Lsg. mit einigen cg Tetrachlorchinon auf 70—75°, so tritt Violettfärbung ein. Mit NH_3, bzw. NH_4Cl, erhält man unter diesen Bedingungen keine Farbrk. (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresci **16**. 167—69. Mai-Aug. 1907. Bukarest. Lab. f. medizin. Chemie.) HENLE.

Ludwig Legler, *Versuche über Milchsäurebestimmungen namentlich in Most und Zucker haltenden Flüssigkeiten nach den von Möslinger angegebenen Methoden.* Die nach dem *Möslingerschen „Chlorbariumverfahren"* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**. 1128; **6**. 952; C. **1902**. I. 231; **1903**. II. 1386) mit zuckerhaltigen Fll., z. B. Mosten, ausgeführten Milchsäurebestst. können nach den vorliegenden Nachunterss. des Vfs. auf Zuverlässigkeit keinen Anspruch machen. Vor allem lagen in Anbetracht dessen, daß Most, zumal in frischem Zustande, keine oder nur höchstens Spuren von Milchsäure enthält, die mit der Methode gewonnenen Resultate viel zu hoch. Von den anderen Methoden (Äther-Alkoholverf., Ausschüttlungsverf.) liefert das letztgenannte wohl die zuverlässigsten Resultate. — Weitere Verss. bezweckten, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die Milchsäure in das angewandte Lösungsmittel übergeht. Ä. entzog unter verschiedenen Verhältnissen einer wss. Lsg. von Milchsäure diese S. nicht vollständig. Dem wahren Wert an Milchsäure bei diesem Verf. läßt sich durch Anbringung einer Korrektur, Multi-

plikation des Resultates mit 1,11, am besten Genüge leisten, wenn man die milchsäurehaltende Fl. auf ein 10 ccm fassendes Vol. bringt und dieses einer dreimaligen, jedesmal 5 Min. andauernden Ausschüttlung mit Ä. unterwirft. Die Rückstände, die der Ä. nach Abdest. hinterläßt, werden mit Barytwasser neutralisiert, und endlich wird die Best. mit den vereinigten Fll. nach der von MÖSLINGER angegebenen Vorschrift zu Ende geführt. (Arbb. a. d. hygien. Instituten zu Dresden 2. 91—108.) PROSKAUER.

H. C. Prinsen-Geerligs u. W. Van West, *Bestimmung des festen Stoffes in Säften, Abkochungen und Sirupen mittels des Refraktometers.* Mittels des Polarimeters und des ABBÉschen Refraktometers wurde der Brechungsindex von Lagg. reiner *Saccharose* in W. bei Konzentrationen von 10—72% und bei einer Temperatur von 28° ermittelt. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt, u. mit Hilfe dieser Tabellen ist es nun möglich, den Gehalt an festen Stoffen auch von minder reinen Prodd., nämlich unreifen Säften, Abkochungen, Sirupen u. Melassen durch Best. des Brechungsindex dieser Prodd. festzustellen. Einschlägige Versuche ergaben, daß die auf diesem Wege gewonnenen Resultate nur wenig abweichen von denen, die durch Eintrocknen der zu untersuchenden Substanz mit Papier erhalten werden. (Mededeelingen van het Proefstation voor Suikerriet in West-Java „Kagok" te Pekalongan Nr. 99. 18 Seiten. Sep. v. Vff.) HENLE.

H. Pellet, *Analyse der Rohrohrzucker. Direkte Polarisation und Polarisation Clerget. Bleiniederschlag.* Zur Unters. des Rohzuckers aus Zuckerrohr auf seinen Zuckergehalt eignet sich am besten die Methode CLERGET. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 395—96. Oktober [7/10.*] 1907.) MEISENHEIMER.

Henri Rousset, *Normalgewicht oder -gefäß?* Vf. schlägt vor, zum *Polarisieren* Röhren von 17,92, bezw. 35,84 cm Länge zu verwenden. Unter Beibehaltung des Normalgewichts von 20 g, bezw. 10 g und Verwendung von *Zuckerlösungen*, welche mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Klärungsmittel versetzt sind, geben die am Polarimeter abgelesenen Zahlen nach der Multiplikation mit 2, bezw. ohne weiteres den Zuckergehalt in ‰ an. (Bull. de l'Acad. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 397—401. Oktober 1907.) MEISENHEIMER.

G. Gastine, *Nachweis von Reis- und Maismehl im Weizenmehl.* (Vgl. COLLIN, Journ. Pharm. et Chim. 24. 385; C. 1907. I. 134 u. GASTINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 35; C. 1907. I. 764) Vf. verwahrt sich gegen die unbegründeten Angriffe seiner Methode durch COLLIN und weist darauf hin, daß die Unters. des Mehls nach seinem Farbeverf. viel einfacher sei als nach COLLIN in Glycerinlsg. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 427—29. Nov. 1907.) DITTRICH.

J. Wauters, *Über Milchanalysen.* Vf. zieht aus seinen Unterss. folgende Schlüsse: Man darf eine Entrahmung der Milch ohne Kontrollprobe nur bei schwacher Buttermenge annehmen, die ja bekanntlich je nach Tierrasse, Behandlung, Ernährung etc. stark schwankt, u. muß sich gegenwärtig halten, daß Morgenmilch immer niedrigere Werte als Abendmilch gibt. Ist die Buttermenge in der Milch nicht gering, so muß man stets eine Kontrollprobe unter denselben Bedingungen und nur wenige Tage nachher nehmen. Den sichersten Maßstab für den Zusatz von W. zur Milch liefert die Best. des Aschengehalts, der bei 5 vom Vf. untersuchten Milcharten aus demselben Stall zwischen 0,76—0,78% liegt, und die Best. der Extraktstoffe nach Abzug der Butter, die zwischen 8,69 u. 9,19% betragen. Die Milch auch desselben Tieres ist nicht gleichmäßig, sondern wird gegen Schluß

des Melkens rahmreicher; auch hier nimmt nur der Buttergehalt zu, während die andern Bestandteile ungefähr gleich bleiben. Der Nachweis von Nitraten in der Milch kann nicht als Beweis für den Zusatz von W. dienen, da auch ein Auswaschen der Gefäße mit sehr nitratreichem W. schon genügt, um die Nitratreaktion zu bekommen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 380—84. Nov. [17/4.] 1907. Lab. de la Ville de Bruxelles.) LEIMBACH.

Walther Friese, *Über die Bestimmung von Formaldehyd in Milch direkt und einige neue Reaktionen dieser Art.* Der Nachweis von CH_2O in Milch mit Fe_2Cl_6 gilt nicht nur für Aldehyde allein, sondern auch für Phenole und Salicylsäure. Anders liegt dies bei dem RIEGLERschen Verf. mittels Phenylhydrazinchlorhydrat. — Das Vanillin eignet sich nur zum Nachweis größerer Mengen (etwa 10 Tropfen) Formol pro 1 Milch. — Vf. bringt in einem Schüttelzylinder 5 ccm der zu untersuchenden Milch mit 10 ccm konz. HCl (1,19) und 4 Tropfen einer 1%ig. Lsg. von Vanillin in 90%ig. A. zusammen und schüttelt. Nach einigen Stunden ist die himbeerrote Färbung bei Abwesenheit von CH_2O in intensives Blau, bei Ggw. von CH_2O in tiefes Dunkelgelb übergegangen. Die HCl muß rein und besonders frei von oxydierenden Körpern sein. — Werden 5 ccm Milch mit 10 ccm HCl (1,19) geschüttelt, so tritt bei CH_2O enthaltender Milch eine prachtvoll violette Färbung ein, wenn in der S. nur Spuren von HNO_2 oder KNO_2 vorhanden waren. Diese Färbung entsteht noch bei einer Verdünnung von 1 : 50000 CH_2O, und zwar sofort. Andere Oxydationsmittel wirken schwächer. — Phloroglucinhaltige HCl, mit Milch geschüttelt und mit alkoh. Vanillinlsg. versetzt, liefert eine Rotfärbung, die nach etwa 2 Stunden in Dunkelviolettblau übergeht. Sobald nur Spuren von CH_2O in der Milch sich befinden, entsteht aus dem Rot eine rotviolette Färbung. Die Rk. zeigt auch, daß das Auftreten der GÜNZBURGschen HCl-Rk. mit Phloroglucin-Vanillin bei Ggw. von CH_2O stark beeinträchtigt wird. — HCl und Furfurol liefern mit CH_2O enthaltender Milch eine lachsrote, in Blauviolett übergehende Färbung. (Arbb. a. d. hygien. Instituten zu Dresden **2**. 109—14.) PROSKAUER.

E. Fuld u. Louis A. Levison, *Die Pepsinbestimmung mittels der Edestinprobe.* Es wird eine Lsg. einer abgewogenen Menge (1 : 1000) eines reinen krystallinischen Eiweißkörpers, des *Edestins*, in $^3/_{100}$-n. HCl hergestellt. Dabei geht die Lsg. des Edestins durch den sofort einsetzenden Übergang in Edestan ihrer Beständigkeit bei Ggw. von Neutralsalz verlustig, während die Edestinalbumosen unter diesen Bedingungen gel. bleiben. Der Fortschritt der Verdauung, sowie die Stärke von Pepsinlsgg. u. Magensäften wird in kürzester Zeit so festgestellt, daß man eine Reihe abnehmender Verdünnungen der zu untersuchenden Lsg. auf gleiche Menge Edestinlsg. wirken läßt u. das Minimum an Saft ermittelt, das binnen einer halben Stunde genügt, um eine Ausfällung eines bestimmten Quantums Edestinlsg., z. B. 2 ccm, durch festes NaCl zu verhindern. Die Schärfe u. Leichtigkeit der Ausführung stellt die Edestinprobe in erste Reihe der zur Best. des Pepsins angewandten Methoden. (Biochem. Ztschr. **6**. 473—501. 4/11. [28/9.] 1907. Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

P. Vieth, *Reine oder verfälschte Butter. I.* Bezugnehmend auf seine frühere Mitteilung (Milch-Ztg. **27**. 833. [1898.]) über die Feststellung niedriger REICHERT-MEISSLscher Zahlen bespricht Vf. zusammenfassend die seither hierüber veröffentlichten Beobachtungen. (Chem.-Ztg. **31**. 1215—17. 7/12. 1907. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

Paul Funke & Co., *Funkes Butteruntersuchungsmethode auf Fettgehalt.* Das

Verf. gründet sich auf die Behandlung von 5 g in einem Glasbecherchen abgewogener Butter mit etwa 3 ccm einer alkal. Fl. von hoher D. zur Aufnahme der Eiweißstoffe und des W. u. auf die Lsg. des Butterfettes durch PAe. Die Rk. wird in den Milchbutyrometern ähnlichen, aber größeren Butyrometern ausgeführt; diese werden durch Gummistopfen, an denen zugleich das Glasbecherchen befestigt ist, verschlossen. Die Trennung der alkal. von der PAe.-Lsg. geschieht durch Zentrifugieren. Die Differenz der Raumteile der alkal. Fl. vor u. nach dem Zusatz der Butter gibt den %-Gehalt an Nichtbutterstoffen an. Nach vergleichenden Unterss. von **Hesse** in Güstrow betragen die Abweichungen von der Gewichtsanalyse im Mittel 0,3%; sie schwanken von — 0,68 bis + 0,31 (vergl. Milch-Ztg. **36**. 376; C. **1907**. II. 838). (Milch-Ztg. **36**. 592. 14/12. 1907. Berlin.) RÜHLE.

Simeon Paraschtschuk, *Schwankungen der Reichert-Meisslschen Zahl der Butter des nördlichen Rußlands.* (Bericht für den 3. internat. Milchwirtschaftakongreß.) Durch zahlreiche, während zweier Jahre ausgeführte Unterss. weist Vf. nach, daß die REICHERT-MEISSLschen Zahlen im Monatsmittel im Januar und Februar ihre höchsten (bis 30,1) und im Oktober ihre niedrigsten Werte (bis 21,56) erreichen, bedingt durch die Tatsache, daß in Nordrußland im Winter die Hauptkalbung stattfindet. Der Einfluß des Übergangs von Trocken- zu Grünfütterung (Weidegang) auf die Erhöhung der REICHERT-MEISSLschen Zahl tritt nur bei einzelnen Herden in die Erscheinung, während er in der Gesamtheit der Verss. nicht erkennbar ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 534—37. Dezbr. 1907. Jaroslaw. Milchwirtsch. Unters.-Lab.) RÜHLE.

J. Wauters, *Über den Nachweis von Cocosfett.* (Bericht für den 3. internat. Milchwirtschaftakongreß.) Die Summe der REICHERT-MEISSLschen Zahl und der CRISMERschen Zahl liegt bei reiner Butter bei etwa 84, bei reinem Cocosfett bei etwa 44; aus diesem Unterschiede läßt sich ein Anhaltspunkt bei dem Nachweise einer Verfälschung von Butter mit Cocosfett gewinnen. Das zu dem gleichen Zwecke vom Vf. bereits 1901 ausgearbeitete Verf. beruht auf der Best. der Menge der flüchtigen, unl. SS., wie die Verff. von POLENSKE u. MÜNTZ u. COUDON. Vf. beschreibt sein Verf. und bemerkt noch, daß das krystallinische Gefüge des Cocosfetts seinen Nachweis u. Mk. sehr erleichtert. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 532 bis 534. Dez. 1907.) RÜHLE.

X. Rocques, *Analyse von Alkoholen und Branntweinen.* Vf. bespricht eingehend die Unters. von Branntweinen und Likören, insbesondere auf ihren *Gehalt an Nebenbestandteilen:* Aldehyd, Ester, höhere Alkohole, Furfurol, Blausäure und Benzaldehyd (beide im Kirschbranntwein), sowie Methylalkohol. Die *Unters. von Likören* erfordert noch die Best. des äther. Öls nach SANGLÉ-FERRIÈRE und CUNIASSE (vgl. C. **1903**. I. 543). Vf. gibt den Jodverbrauch für eine Reihe von Ölen an; es brauchen z. B. je 1 g Neroli-, Ysop- u. Fenchelöl entsprechend 3,039, 0,683 u. 1,297 g Jod (vgl. auch X. ROCQUES, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 897; C. **1907**. I. 1289 und BRUYLANTS, Rev. intern. des falsific. **20**. 37; C. **1907**. II. 486). (Rev. intern. des falsific. **20**. 48—50. März-April. 64—68. Mai-Juni 1907.) RÜHLE.

H. Will, *Die Beurteilung von Betriebshefe.* Sichere, zahlenmäßige Normen lassen sich nicht geben. Die Gesichtspunkte, welche bei der Feststellung des Reinheitsgrades einer Betriebshefe zu berücksichtigen sind, und die Schwierigkeiten, die sich einer richtigen Beurteilung entgegenstellen, werden dargelegt und neue Vorschläge über die einzuhaltenden Untersuchungsmethoden in Aussicht gestellt.

(Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 597—600. 6/12. 605—8. 13/12. 1907. München. Wissensch. Station für Brauerei.) MEISENHEIMER.

R. Kayser, *Bestimmung des Gehalts an Farbstoffen in Safran.* (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.—22/9. 1907 in Goslar.) Das Verf. von DOWZARD (Pharmaceutical Journ. **61**. 443; C. **98**. II. 1285 und Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 369; C. **1907**. II. 1123) ist unbrauchbar, da es bei gleichen Safranproben Differenzen im Gehalt an Crocin bis zu 40% gibt. Als Ursache hierfür ist die zum Vergleich dienende Chromsäurelsg. anzusehen, da ihr Farbton ein anderer als der einer Safranlsg. ist, u. weil die gelbe Farbe an sich ungeeignet zu colorimetrischen Vergleichungen ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 423—25. 30/11. 1907. Nürnberg.) RÜHLE.

L. Pelet u. V. Garuti, *Volumetrische Bestimmung von Farbstoffen.* I. Mitteilung. *Bestimmung basischer Farbstoffe mittels saurer Farbstoffe.* Läßt man einen sauren Farbstoff in wss. Lsg. auf einen basischen Farbstoff einwirken, so wird im allgemeinen Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$MCl + M'Na = MM' + NaCl$$

eintreten, wobei M das Radikal des basischen, und M' das des sauren Farbstoffes darstellt; der Lack MM' wird als mehr oder weniger schwerlösl. Nd. ausfallen, und wenn die beiden Farbstoffe verschieden gefärbt sind, so kann man das Ende der Rk. durch Tüpfeln auf Filtrierpapier feststellen. Man verwendet zweckmäßig 0,5 bis 2‰ig. Lsgg. Es lassen sich auf diese Weise mit befriedigender Genauigkeit titrieren: *Methylenblau* mit Hilfe von Krystallponceau, carminsaurem Na, Pyraminorange B, Baumwollbraun; *Safranin* mit Hilfe von Helvetiablau, Naphtholgelb S, Säureviolett 6 BN; *Fuchsin* mit Hilfe von Alkaliblau, Helvetiablau, Lichtgrün SF bläulich. — In gleicher Weise lassen sich natürlich auch umgekehrt saure Farbstoffe durch Lsgg. basischer Farbstoffe titrieren. — Das Ende der Rk. läßt sich häufig statt durch Tüpfeln auch durch Messen der Änderung des elektrischen Widerstandes ermitteln. (Bull. Soc. Vaudoise Sciences Natur. [5] **43**. Nr. 158. 1—29. März 1907. Lausanne. Chem. Industr. Univ.-Lab. Sep. v. Vff.) HENLE.

L. Pelet u. V. Garuti, *Volumetrische Bestimmung von Farbstoffen.* II. Mitteilung. *Bestimmung einiger basischer Farbstoffe mittels einer Lösung von Jod in Jodkalium.* (Vgl. PELET u. GILLIÈRON, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 88; C. **1907**. I. 1259.) Gewisse basische Farbstoffe werden aus salzsaurer Lösung durch eine Lsg. von J in KJ niedergeschlagen, u. zwar bindet in der Regel 1 Mol. des Farbstoffes 2 Atome J unter B. eines dunkelfarbigen, wl. Nd. Bei *Fuchsin*, *Safranin*, *Methylenblau* u. *Chrysoidin* verläuft die Rk. hinlänglich glatt, um eine quantitative Best. des Farbstoffes zu ermöglichen. Man löst ca. 1 g Farbstoff in W. zu 1 l, verwendet für eine Best. 40—100 ccm dieser Lsg. u. titriert mit einer Lsg. von J in KJ, die ca. 5 g J im l enthält. Das Ende der Rk. ermittelt man durch Tüpfeln auf einer Porzellanplatte unter Zusatz von etwas Stärkelsg.; bei Ggw. von überschüssigem, freiem J erfolgt Blaufärbung. (Bull. Soc. Vaudoise Sciences Nat. [5] **43**. Nr. 158. 30—38. März 1907. Lausanne. Chem.-Industr. Univ.-Lab. Sep. v. Vff.) HENLE.

A. W. Van der Haar, *Über Extractum hydrastis fluidum.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **21**. 1050; C. **1907**. I. 379 u. G. HEYL, Apoth.-Ztg. **21**. 797. 1060; **22**. 907; C. **1906**. II. 1452; **1907**. I. 379; II. 1991.) Auf die Mitteilung von G. HEYL, daß er mit der von Vf. abgeänderten RUSTING-SMEETSschen *Hydrastinbestimmungsmethode* zu

niedrige Werte erhält, erwidert Vf. folgendes: 2 Ursachen können hierfür vorliegen. 1. Es ist möglich, daß der A. beim Einengen der Mischung aus 10 g Extrakt und 20 ccm W. nicht völlig verjagt worden ist. Man erreicht dies sicher, wenn man diese Mischung auf 10—11 g einkocht. 2. Der PAe. kann die Schuld tragen, sein Kp. muß zwischen 50 und 75° liegen, und er darf keine niedriger sd. Anteile enthalten. Es kommt hauptsächlich darauf an, dafür zu sorgen, daß die restierenden 10 g Fl. frei sind von mehr als Spuren von Äther. Außerdem ist es besser, über Talkum zu filtrieren und nicht über Infusorienerde. (Apoth.-Ztg. **22**. 1058. 4/12. [November] 1907. Utrecht. Lab. des Cooperativen Niederl. Apoth.-Vereins.) HEIDUSCHKA.

Georg Heyl, *Über Extractum Hydrastis fluidum.* Zu der Erwiderung VAN DER HAARs (vgl. vorstehendes Ref.) bemerkt der Vf., daß die mit 20 ccm W. verd. 10 g Fluidextrakt im Wasserbade bis zum dicken Extrakt (6—7 g) eingedampft wurden. Ein Aufkochen der Fl. fand nicht statt und ein solches ist auch nicht ratsam wegen der leicht dabei entstehenden Verluste. Als Petroleumbenzin wurde das Benzinum Petrolei des D. A.-B. IV. (Kp. 50—75°) verwendet. Die Entfernung des Ä. geschah stets durch Wegkochen. Da VAN DER HAAR angibt, daß bei seinen Verss. der Rückstand der abgegossenen Fl. stets weniger als 1 mg wog, so sieht Vf. nicht ein, weshalb nicht die ganze Fl. zur Verdampfung gebracht werden soll. (Apoth.-Ztg. **22**. 1058. 4/12. [Nov.] 1907. Darmstadt.) HEIDUSCHKA.

Karl Schorlemmer und **Hans Sichling**, *Zur neuen internationalen Gerbstoffanalyse (I. G. A.).* Vff. haben vergleichende Verss. zwischen dem alten Filterglockenverf. und dem neuen Schüttelverf. an verschiedenen Gerbstoffextrakten, Gerbmaterialien, gebrauchten Gerbbrühen u. an Mischungen von Extrakten mit Zucker und Bisulfit angestellt. Zu dem alten Verf. wurde schwach chromiertes Hautpulver, u. zum neuen Verf. weißes, unchromiertes Hautpulver, das täglich frisch chromiert wurde, verwendet. Beide Pulver stammten aus der Vers.-Anst. für Leder-Ind. in Freiberg. Die Verss. ergeben die Überlegenheit des neuen Verf. über das alte, namentlich insofern, als bei jenem nichtgerbende Stoffe in viel geringerem Maße vom Hautpulver aufgenommen werden als bei diesem, und das Schüttelverf. somit richtigere Werte liefert, die den Gerbwert eines Extraktes schärfer erkennen u. selbst feinere Unterschiede feststellen lassen. (Collegium **1907**. 435—40. 14/12. [7/12.] Worms a. Rh. Lab. der Lederwerke DOERR & REINHART.) RÜHLE.

H. C. Reed, *Die Filtration der Gerbstofflösungen.* Vf. beschreibt einen App. zur Filtration von Gerbstofflsgg. durch Asbest u. Kaolin unter vermindertem Druck und weist durch vergleichende Verss. die Überlegenheit dieses Verf. gegenüber dem offiziellen Verf. der Filtration durch Papier Nr. 590 von SCHLEICHER & SCHÜLL u. der Filtration durch eine BERKEFELDsche Filterkerze nach. (Journ. of the American Leath. Chem. Assoc. II. 420; Collegium **1907**. 414—16. 23/11. 417—20. 30/11.) RÜHLE.

Ferdinand Jean, *Zur Titration des Tannins durch Jodlösung; Antwort auf die Bemerkung von Cormimboeuf.* Vf. weist darauf hin, daß CORMIMBOEUF (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 395; C. **1907**. II. 1870) vergessen hat, den Gebrauch der in der Kälte gesättigten Na-Bicarbonatlsg. zu erwähnen, und daß er sich nicht genau an die früher gegebenen Vorschriften hält; dann würde er sicher richtige Resultate erhalten. Vor allem darf kein Jod im Überschuß zugesetzt werden, da sonst Nebenrkk. eintreten. (Ann. Chim. analyt appl. **12**. 426—27. Nov. 1907.) DITTRICH.

F. W. Alden, *Feuchtigkeit in Dégras und Moellon.* Von den 3 Verff. zur Best. von Feuchtigkeit in Dégras u. Moellon geben das Trocknen des mit Sand gemischten

Öles im Porzellanschälchen und das Trocknen des reinen Öles im geneigten Pt-Tiegel über kleiner Flamme gut miteinander übereineinstimmende Werte, während das dritte Verf., das im Trocknen des durch Papier aufgesaugten Öles in einem Luftstrome von 100° beruht, keine zuverlässigen Werte liefert, da diese durch Zers. des Öles zu stark beeinflußt werden. Da indes beim Trocknen im Pt-Tiegel leicht Verspritzen von Öl durch plötzliches Verdunsten des W. eintritt, so gibt Vf. dem ersten Verf. in allen Fällen den Vorzug. (Journ. of the American Leath. Chem. Assoc. II. 12; Collegium **1907**. 431—32. 7/12. 433—34. 14/12.) RÜHLE.

H. Herzfeld, *Neues vom Terpentinöl und Terpentinölersatzmitteln.* (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.—22/9. 1907 in Goslar.) In Amerika wird sogenanntes „wood oil" aus Holz durch Behandeln mit Wasserdampf oder durch trockene Dest. gewonnen; ersteres unterscheidet sich nicht wesentlich von Terpentinöl, letzteres entspricht vollständig dem Kienöl. Zur Unterscheidung reinen Terpentinöles von mit Kienöl vermischtem empfiehlt Vf. seine Rk. mit SO_2 (Ztschr. f. öffentl. Ch. **10**. 382; C. **1904**. II. 1770), welche noch 5% des Zusatzes erkennen läßt. Auch Rückstände von Fabrikationen, für die Terpentinöl gebraucht wurde, geben häufig die dieser Rk. eigentümliche Grünfärbung, und es ist in dem Falle fraglich, ob dieses Terpentinöl Kienöl enthält, oder ob erst im Laufe der Fabrikation ein die Rk. mit SO_2 gebender Körper entstanden ist. Ersatzmittel für Terpentinöl kommen vielfach unter irreführenden Bezeichnungen und Anpreisungen in den Handel. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 432—36; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 11—13. 30/11. 1907. Berlin.) RÜHLE.

Pio Lami, *Prüfung und quantitative Bestimmung von Arzneimitteln mittels der Atomkomplexe.* Vf. gibt für einige organische Arzneimittel quantitative Bestimmungsmethoden an, die auf der Best. von Radikalen beruhen. — *Protargol*: 50 ccm einer 2%ig., wss. Lsg. werden mit 50 ccm einer 2%ig. Tanninlsg. versetzt, nach 12 Stdn. der Nd. auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, gewogen (soll = 1,291 g). In diesem Nd. wird nach der Behandlung mit kons. HNO_3 das Ag als AgCl bestimmt. Zerstört man obige Protargollsg. mittels $KMnO_4$ und H_2SO_4, so läßt sich das Ag nach der Reduktion mit Zn und HCl auch als metallisches Ag bestimmen. — *Heroin.* Best. der Acetylgruppen durch Verseifen von 1 g Heroin mit 50 ccm $^1/_2$-n. KOH und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-n. HCl. In der so erhaltenen Lsg. wird das Morphin auf bekannte Weise bestimmt. Im salzsauren Heroin wird die HCl nach MOHR bei 70—80° bestimmt. Als *Verfälschung des Heroins* kommt Morphinacetat, des salzsauren Salzes ein Gemisch des Morphinacetats mit NaCl vor. — *Mesotan*, l. in Eg., ohne Rückstand flüchtig, zersetzt sich mit NaOH in der Wärme zu Dinatriumsalicylat, dabei entsteht auch A., mit Hilfe dieser Rk. wird die Salicylsäure bestimmt. Ein Gemisch von 10 g Mesotan, 5 g NaOH und 10 ccm W. wird bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen, nach Beendigung der Rk. angesäuert und die ausgeschiedene Salicylsäure bestimmt. Die OH-Gruppe des Mesotans wird durch Acetylierung bestimmt. Ein Prod. von gleicher Zus. wie das Mesotan soll das *Metilaren* sein, D^{15}. 1,1778, Kp. 58—65°. Die Analyse ergab aber, daß es hauptsächlich ein Gemisch aus A., $CHCl_3$, Salicylsäure, Ricinusöl ist. — *Aspirin.* Vf. stellte durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen von Aspirin u. Antipyrin das *acetylsalicylsaure Antipyrin* her, es läßt sich aus W. umkrystallisieren u. besteht aus seidenglänzenden Krystallen. Zur Best. des Aspirins dient die freie Carboxylgruppe, man löst es durch gelindes Erwärmen in überschüssiger n. NaOH-Lsg. und titriert mit n. H_2SO_4, Lackmus als Indicator, zurück. Ferner läßt sich durch NaOH die Salicylsäure abspalten und wie beim Mesotan bestimmen. Aspirin, mit Natronkalk erhitzt, gibt Aceton. — *Aristochin.* Die

Chininbest. wird folgendermaßen ausgeführt: Das Aristochin wird in der nötigen Menge konz. HCl gel., diese Lsg. in der Wärme mit ganz wenig W. verd. u. das Chinin mit NH_3 gefällt, gesammelt, getrocknet und gewogen. — *Aristol.* Best. des J (vgl. CORMIMBOEUF, Ann. Chim. analyt. appl. **10**. 453; C. **1906**. I. 280): 1 g Aristol, 4 g NaOH und 5 g W. werden mit Hilfe von A. gut gemischt, dann genügend stark calciniert, dann mit W. aufgenommen, zu 100 ccm verd., davon 50 ccm abfiltriert, mit Essigsäure oder HNO_3 angesäuert; es müssen 18,1 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ verbraucht werden. (Boll. Chim. Farm. **46**. 825—33. November 1907.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

W. Bruns, *Schraubenfilter.* Zur Filtration wird eine besonders präparierte Wollfaser angewendet, welche in ihrer Lagerung im *Filtrierapparat* durch eine besondere Vorrichtung dauernd festgehalten wird, und ferner dadurch, daß durch eine Schraubenspindel ein von außen zu regelnder Druck auf die Filtermasse ausgeübt wird, wodurch die Dichte der Masse der Feinheit der trübenden Stoffe angepaßt wird, während die zu filtrierende Fl. unter Anwendung geringen Druckes durch den App. gedrückt wird. — Näheres siehe Original. — Zu beziehen von R. LÜHRMANN, Elberfeld. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 547—48. 15/10. 1907.) BLOCH.

H. Weigmann, *Die hygienische Beurteilung der Pasteurisierapparate des Molkereigewerbes.* (Bericht für den 3. internat. Milchwirtschaftskongreß.) Eine erfolgreiche Pasteurisierung wird erreicht entweder durch kurze Erhitzung auf 90° u. darüber oder durch einstündiges Erhitzen auf 65—68°. Aus eingehenden Prüfungen zahlreicher Pasteurisierapp. ergibt sich, daß für deren sichere Wrkg. die Höhe der Temperatur ausschlaggebend ist. Für App. mit kontinuierlichem Betriebe muß sie auf 90—95° erhöht werden, da die Milch in ihnen nur für kurze Zeit eine solche Temperatur erlangt. Demgegenüber gestattet die Dauerpasteurisierung die Anwendung geringerer Temperaturen und somit die Herst. von Milch, der die Nachteile der hohen Pasteurisierung (Kochgeschmack, Vernichtung der Milchenzyme u. Beeinträchtigung der Aufrahmungs- und Verkäsungsfähigkeit) nicht anhaften, und die sich somit besser insbesondere zu Kinder- und Säuglingsmilch eignet. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 538—48. Dezember 1907. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

L. Pelet u. **G. Corni**, *Über die industrielle Darstellung der Alkalinitrite.* Es wurden verschiedene von der Technik angewandte Methoden zur Darst. von Alkalinitriten einer vergleichenden Prüfung unterzogen, u. zwar wurde untersucht die Reduktion von $NaNO_3$ zu *Natriumnitrit* mit Hilfe von Schwefel, Pyrit, Schwefeleisen, Eisen, Eisenoxydul und Kohle. Die besten Resultate wurden mit Eisenfeilicht und mit Koks unter Zusatz von NaOH u. bei einer Temperatur von 300 bis 350° erhalten. (Bull. Soc. Vaudoise Sciences Nat. [5] **43**. Nr. 158. 177—94. März 1907. Lausanne. Chem.-Industr. Univ.-Lab. Sep. v. Vff.) HENLE.

P. Rohland, *Über die künstliche Änderung des Plastizitätsgrades der Tone.* H. HERMANN (Chem. Ind. **39**. 4; C. **1907**. I. 1160) hat Verss. ausgeführt, um zu zeigen, daß der Plastizitätsgrad der Tone durch Zusatz kolloidaler Stoffe (kolloidale Kieselerde) nicht erhöht wird. Vf. weist demgegenüber darauf hin, daß solche Verss. mit positivem Ergebnis in Amerika und Deutschland schon vorgenommen

worden sind. Vf. hat schon früher betont, daß nicht ein einzelner, sondern eine Reihe organischer und anorganischer *Kolloidstoffe den Plastizitätsgrad* der Tone erhöht. Von Wichtigkeit sind die Vorgänge des Faulens oder Maukens, sie bedürfen aber der Unters., ob u. in welcher Weise ein physiologischer Prozeß die Vorgänge während des Faulens beeinflußt. Die Zers. und Umwandlung der in den Tonen enthaltenen Stoffe weisen auf die Betätigung von Enzymen. Neben dem physiologischen Prozeß spielt die Anwesenheit von Hydroxyl- oder Wasserstoffionen eine Rolle. Außer Erhöhung des Plastizitätsgrades muß die des Quellungsgrades erreicht werden; dieser muß, da er unter Kontraktion und Wärmeentw. vor sich geht, mit abnehmender Temperatur zunehmen. Die Eigenschaften der Plastizität u. Quellung werden verschlechtert durch Hydroxylionen und Temperaturerhöhung. Mit Vermehrung des Plastizitätsgrades, der bei dunkel gefärbten, organische Stoffe enthaltenden Kolloiden schon groß ist, wird das Bindevermögen der Tone, ihre Fähigkeit, Magermittel aufzunehmen und ihre Festigkeit nach dem Trocknen erhöht. Die Mittel zur künstlichen Vermehrung u. Verminderung der Plastizität stehen im engen Zusammenhange mit ihrem Inhalt an kolloidalen Stoffen. (Chem. Ind. **30**. 637. 1/12. 1907.) MEUSSER.

Samuel S. Sadtler, *Einteilung und Verwendung des Zementes.* Vf. faßt unter der angegebenen Bezeichnung sowohl den Zement im engeren Sinne wie alle kittenden und klebenden Substanzen zusammen, erörtert die Vorgänge, auf denen das Festwerden, also die Kitt- und Klebkraft derselben beruht, führt die nach vielen Vorschriften zu gebenden Beimengungen auf, beschreibt die chemische Zus. u. die daraus sich ergebenden Eigenschaften der „Zemente" und spricht sich schließlich über den Preis derselben aus. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. (Journ. Franklin Inst. **164**. 357—67. Nov. 1907. Philadelphia.) ETZOLD.

H. Pellet, *Über die Irrtümer, welche man beim Gebrauch des Phenolphthaleins in der Verfolgung des Ganges der Alkalinität in Säften während ihrer Konzentration begehen kann. Einfluß der Alkalinität der Sirupe auf die Bestimmung des Wassers.* Bei Verfolgung der Alkalinität von *Zuckersäften* vor und nach dem Eindampfen erhält man infolge Ggw. von Alkalicarbonaten mit Phenolphthalein zu niedrige und unzuverlässige Werte; als Indicator geeignet ist empfindliches Lackmuspapier. — Die Ggw. von freiem Alkali, bezw. Carbonat verhindert die vollständige Entwässerung beim Trocknen bei 105° zum Zwecke der Trockenrückstandsbest.; durch Überführen in Sulfat läßt sich dieser Fehler beseitigen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 392—95. Oktober. [7/10.*] 1907.) MEISENHEIMER.

C. J. Lintner, *Über die Verwendung des Hopfens in der Brauerei.* Übersicht über die für die Bierbereitung wichtigen Bestandteile des Hopfens, die Zus. der Hopfenbitterstoffe u. die vorteilhafteste Art, sowie den Grad ihrer Extraktion beim Hopfenkochen. Die neueren Verff. welche eine stärkere Ausnutzung der Hopfenbestandteile ermöglichen sollen, scheinen keinen Vorteil zu bieten. Der Schwerpunkt der Hopfenbehandlung dürfte in einer sachgemäßen Aufbewahrung zu erblicken sein. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 573—76. 22/11. 585—88. 29/11. 1907. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

J. F. Hoffmann, *Die Gerstentrocknung auf der Darre.* Das Teiltrocknungsverf. der Gerste hat vor der gewöhnlichen Trocknung keine Vorzüge, eher Nachteile. Die Vorteile der Gerstentrocknung überhaupt werden in einem Falle aus der Praxis auseinandergesetzt; sie bestehen besonders in der erhöhten Keimfähig-

keit und guten Verarbeitung des aus der getrockneten Gerste gewonnenen Malzes. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 692—94. 14/12. 1907. Berlin.) MEISENHEIMER.

W. Suida, *Über das Verhalten von Kieselsäure und Silicaten gegen Farbstofflösungen.* Wie Vf. früher (Monatshefte f. Chemie **25**. 1107; C. **1905**. I. 128) gefunden hat, werden Kieselsäuren und saure Silicate durch basische Farbstoffe angefärbt, und zwar ist dieser Vorgang als ein chemischer Prozeß anzusehen. Wenn neuerdings PELET u. GRAND (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 41; C. **1907**. II. 1028) zu anderen Resultaten kommen, so ist das nur so zu erklären, daß letztere Autoren nicht mit reinen Materialien gearbeitet haben. — Aus Wasserglaslsg. mit HCl, NH_4Cl oder HNO_3 gefällte und rein gewaschene Kieselsäuregallerte gibt nach dem Trocknen an reines W. scheinbar nichts, an die Lsg. basischer Farbstoffe aber bedeutende Substanzmengen ab. Dampft man die filtrierten gefärbten Lsgg. am Wasserbad ab, so tritt bei einer gewissen Konzentration plötzlich Koagulation der gel. Kieselsäure unter Bindung des Farbstoffes ein, und das Filtrat hiervon enthält dann keine Kieselsäure mehr. (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 365—67. 15/11. 1907.) HENLE.

Josef Schneider und **Georg Kunzl**, *Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskope.* Es werden die Erscheinungen beschrieben, die zu beobachten sind, wenn man die verschiedenen Spinnfasern in ungefärbtem und in gefärbtem Zustande im Ultramikroskope betrachtet. Es hat sich gezeigt, daß das Ultramikroskop besonders bei kleinen Proben, Mellierungen u. Ausfärbungen mit Farbengemischen zur Prüfung gefärbter und bedruckter Erzeugnisse der Textilindustrie geeignet ist; die nach verschiedenen Verff. gefärbten Fasern zeigen im Ultramikroskop verschiedene Merkmale, und es unterscheiden sich insbesondere Färbungen mit unl. u. adjektiven Farbstoffen von direkten Färbungen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie u. f. mkr. Technik **23**. 393—409. Prag. Sep. v. Vff.) HENLE.

W. Minajew, *Über das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle und dessen Ursachen.* (Forts. von Ztschr. f. Farbenindustrie **4**. 81; C. **1905**. I. 906). Die Arbeit enthält eine durch mehrere Tafeln u. zahlreiche Abbildungen illustrierte Beschreibung der mkr. Eigenschaften gefärbter mercerisierter und nicht mercerisierter Baumwolle, u. zwar wurden untersucht mit Beizenfarbstoffen, mit Mineralfarbstoffen, mit Anilinschwarz, mit p-Nitranilinrot, mit substantiven Farbstoffen, mit Schwefelfarbstoffen, mit basischen Farbstoffen und mit Indigo gefärbte Fasern. (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 233—37. 1/8.; 252—54. 15/8.; 309—14. 1/10.; 345—47. 1/11. 1907. Kiew. Polytechn. Inst.) HENLE.

Auguste u. Louis Lumière u. A. Seyewetz, *Photographisch-chemische Untersuchungen.* Vff. haben Verss. *über die Entw. der Autochromplatten* angestellt. Und zwar wurden 1. die Beziehungen zwischen der Temperatur des Entwicklers u. der Entwicklungszeit, 2. die Entwicklungsbedingungen für unter- u. überlichtete Bilder festgestellt, 3. Vergleiche mit verschiedenen Entwicklern an über- u. unterlichteten Bildern ausgeführt, wobei es sich herausstellte, daß andere Entwickler keinen Vorteil gegenüber dem von den Vff. ursprünglich angegebenen Normalentwickler bieten. Auf Grund dieser Verss. fügen die Vff. zu ihrer ursprünglich gegebenen Entwicklungsvorschrift noch hinzu, daß die Temperatur des Entwicklers ca. 15° betragen soll, auch geben sie für Bilder, deren Grad der Über- oder Unterlichtung sich annähernd schätzen läßt, spezielle Vorschriften an.

Des weiteren haben die Vff. Verss. angestellt über die Veränderlichkeit und über das *Haltbarmachen von Pyrogallussäurelsg.* Sie fassen ihre Resultate wie

folgt zusammen: Wss. Pyrogallussäurelsg. färbt sich auch bei Ausschluß von Luft, aber langsamer als bei Berührung mit derselben. Das Licht scheint keinen wesentlichen Einfluß dabei zu haben. Mit gewöhnlichem W. hergestellte Lsgg. färben sich schneller, als solche mit destilliertem W. Ein Zusatz von Natriumbisulfit in sehr kleiner Menge hindert die Veränderung der Lsg. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 385—92. 1/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

H. Lehmann, *Über die direkten Verfahren der Farbenphotographie nach Lippmann und Lumière.* Eine vom ZEISS-Werk hergestellte an jede Kamera passende Quecksilberkassette für LIPPMANNsche Aufnahmen nebst Quecksilberbehälter wird beschrieben, ebenso Vorrichtungen zum Projizieren von LIPPMANNschen Bildern. Mikrophotographien von Schnitten durch LIPPMANNsche Aufnahmen werden abgebildet und an der Hand von Interferenzkurven erklärt. Die Messungsresultate der Schnitte stimmen mit den theoretischen Ergebnissen vollkommen überein. Bei einer nachträglichen Verstärkung des Bildes leidet infolge der Vergrößerung des Kornes die Sättigung der ausgesprochenen Farben. Durch eine neue Abstimmung der Platten erzielt der Vf. eine höhere Sättigung der Farben und eine höhere Empfindlichkeit der Platten. Die Sättigung der Farben ist eine Funktion der Belichtungszeit, bezw. der absoluten Intensität.

Der Vf. beschreibt das LUMIÈREsche Verf. kurz. Die LUMIÈREschen Bilder können nur unter einem gewissen maximalen Gesichtswinkel, der etwa der deutlichen Sehweite entspricht, richtig betrachtet werden. Das zunächst erhaltene Negativ, das die Komplementärfarben des Objektes zeigt, muß erst in ein Positiv verwandelt werden. Da die Elementarfilterchen als Aufnahme- und Betrachtungsfilter dienen, an beide aber verschiedene optische Anforderungen zu stellen sind, so stellt das Filter einen Kompromiß dar, der aber dem Zweck fast vollständig entspricht. Die Körnchen der Filterschicht berühren sich lückenlos, sind aber zum Teil sehr unregelmäßig verteilt. Das LIPPMANNsche Verf. gibt eine größere Objektivität in der Farbenwiedergabe und größere Bildschärfe, das LUMIÈREsche gibt die Helligkeitswerte besser wieder. — Vorläufig erlaubt noch kein direktes Verf., Papierkopien herzustellen.

Das PURKINJEsche Phänomen (subjektive Änderung der Farbe mit der Intensität) zeigt sich nicht nur auf unserer Netzhaut, sondern auch auf der photographischen Platte: Die relative chemische Helligkeit ein u. derselben Lichtquelle ist in ihrer spektralen Zus. abhängig von ihrer absoluten Intensität. (Physikal. Ztschr. **8**. 842—48. 15/11. [18/9.*] 1907; Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 624—38. Jena-Dresden.) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Stenger, *Über den Zusammenhang von Schichtdicke, Empfindlichkeit und Farbenwiedergabe bei sensibilisierten photographischen Bromsilber-Gelatineplatten.* Vf. belichtete Platten verschiedener Dicke (0,01—0,1 mm) aus panchromatischer Emulsion Nr. 5237 der Firma E. LOMBERG in einem Spektrographen (mit „Gitter" u. NERNST-Projektionslampe) verschieden lange Zeit (6—288 Sek.) und maß die Plattenschwärzung in MARTENS Polarisationsphotometer. Die Eigenempfindlichkeit der Platten war bei normalen Versuchsbedingungen und normaler Dicke fast unabhängig von der Schichtendicke; ganz dicke Schichten sind wesentlich unempfindlicher als normale. Die Farbenwiedergabe wird nicht wesentlich durch die Schichtendicke beeinflußt. Verglichen mit der Eigenempfindlichkeit der gleichen Platte wächst mit zunehmender Dicke die Farbenempfindlichkeit; das Filterverhältnis für Dreifarbenaufnahmen muß sich deshalb bei Ag-reicheren Emulsionen günstiger gestalten. Dünne und dicke Schichten arbeiten weicher als normale. Dünne solarisieren früher als dicke Schichten. (Ztschr. für Reproduktionstechnik **9**. Heft 7 u. 8.

Sep. v. Vf. Seite 1—14. 23/11. [Juni] 1907. Charlottenburg. Photochem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Erich Stenger, *Die Autochromplatte.* Vf. hat Autochromplatten (vgl. HAUBERRISSER, Chem.-Ztg. **31**. 957; C. **1907**. II. 1562) der Emulsion Nr. 65 näher untersucht. Das Glas unterschied sich nicht von dem gewöhnlicher Trockenplatten. Die mikroskopische Unters. der Farbenfilterschicht zeigte die Stärkekörnchen in den Farben Blau, Grün, Orangerot ohne gegenseitige Überdeckung fast lückenlos auf der Platte, einige Räume zwischen den Filterchen sind durch ein schwarzes Pigment ausgefüllt. Die Mischung der Filterchen ist nicht vollkommen, grüne Filterchen sind mehr vorhanden, als blaue und orangerote. Die lichtempfindliche Schicht ist äußerst dünn und sehr verletzlich, ihre Allgemeinempfindlichkeit ist 3—4 mal geringer, als diejenige einer hochempfindlichen panchromatischen Bromsilbergelatinetrockenplatte. Es scheint eine Kollodiumemulsion vorzuliegen. Die Empfindlichkeitskurve zeigt neben der Eigenempfindlichkeit des AgBr 3 Sensibilisierungsmaxima bei ca. 530, 560—570, sowie in geringerem Maße bei 610—620 $\mu\mu$. Danach kann als Sensibilisator ein dem Isocol-BAYER ähnlicher Farbstoff vorliegen oder auch ein Gemisch zweier Farbstoffe. Das von der Firma LUMIÈRE für diese Emulsion hergestellte Gelbfilter besteht aus 2 mit sattgelber Schicht überzogenen Spiegelglasplättchen, welche mit Kanadabalsam aufeinander gekittet sind. Es verlängert die Belichtungszeit bei weißem Licht auf panchromatischer Emulsion ca. auf das Doppelte.

Weitere Verss. erstrecken sich darauf, die Zerlegung des weißen Lichtes in einem Spektrographen unter Vorschaltung des Gelbfilters auf der Autochromplatte in natürlichen Farben zu photographieren. Die Wiedergabe der Farben Blau, Grün und Orangerot entspricht den Empfindlichkeitskurven, welche hinter dem Gelbfilter gewonnen wurden. Ferner teilt Vf. die Ergebnisse der Verss. mit, das Spektrum ohne Gelbfilter zu photographieren. Die Aufnahme von *Emissionsspektren* gab die ultravioletten Hg-Linien weißlichblau, die ultravioletten Mg-Banden bei 383 und 372 $\mu\mu$ weiß, die Mg-Linie bei 500 $\mu\mu$ schwach grün, die Mg-Linie bei 518 $\mu\mu$ grün und die Na-Linien orangerot wieder. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **5**. 372—82. 2/9. [August] 1907. Charlottenburg. Photochem. Lab. d. K. Techn. Hochsch. Sep. v. Vf.) HEIDUSCHKA.

Eug. Prost, *Über die Möglichkeit, auf elektromagnetischem Wege den Aschengehalt der Steinkohle zu erniedrigen.* Den Magnetismus gewisser Mineralien u. vor allem der Fe-Verbb. sucht Vf. zur Abscheidung dieser Stoffe aus der Steinkohle zu benutzen und hoffte, damit die für manche Zwecke zu große Schmelzbarkeit der Steinkohlenaschen herabzusetzen. Die Resultate der Unters. zeigen, daß das erstrebte Ziel auf diesem Wege nicht erreicht werden kann, daß es aber wohl gelingt, den Gehalt an mineralischen Gemengteilen durch diese Behandlung herabzusetzen, und zwar oft tiefer als durch die gewöhnliche Waschung. Die Kosten des elektromagnetischen Verf. sind aber zurzeit noch zu hoch, um es in die Praxis einführen zu können. Besonders vorteilhaft verspricht die Einführung des elektromagnetischen Verf. für die Koksfabrikation zu werden, weil zahlreiche Kokssteinkohlen durch die gewöhnliche Waschung die Fähigkeit einbüßen, sich zusammenzuballen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 361—73. Nov. [14. Aug.] 1907.) LEIMBACH.

Hase, *Über Versuche an den Lübecker Gasfernleitungen.* (Vgl. FLIEGNER, Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 629; C. **1907**. II. 1366.) Die beiden Hochdruckleitungen Lübeck—Schlutup u. Lübeck—Travemünde sind 9,5 u. 19,5 km lang; die Maximalabstände zwischen Erzeugung u. Verwendung des Gases betragen 13,5 u. 24,5 km.

Die Leuchtkraft des Gases wird durch Pressung und Transport meist geringfügig, in einzelnen Fällen jedoch nicht unerheblich vermindert. Die Verminderung nimmt zu, je größer der Druck wird, und erreicht das Maximum, wenn das Gas auf sehr niedrige Temperatur abgekühlt wird. Die Abnahme des Heizwertes hat sich als unwesentlich erwiesen, ebenso die Abnahme der D. Das Ergebnis der Verss. ist folgendes: Eine ins Gewicht fallende nachteilige Beeinflussung des Leuchtgases durch den Transport auf weite Entfernungen unter hohem Druck tritt im allgemeinen nicht ein. Außerdem hat sich ergeben, daß die bisher benutzten Formeln zur Berechnung des Leitungsquerschnittes, der Durchgangsmengen u. des Druckverlustes für den vorliegenden Fall richtige Resultate nicht ergaben. Die Verss. sind noch nicht abgeschlossen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1077—81. 30/11. [6/9.] 1907. Vortrag vor d. 9. Jahresvers. d. Niedersächs. Ver. v. Gas- u. Wasserfachm. in Schwerin.) HEIDUSCHKA.

Patente.

Kl. 12e. Nr. 191911 vom 4/11. 1906. [28/11. 1907].

Wilhelm Stadler, Hamburg, *Verfahren zur Extraktion von Materialien aller Art mit flüchtigen Lösungsmitteln.* Bei diesem Verf. wird ein in bekannter Weise als Schwimmgefäß ausgebildetes und in der in einer Destillationsblase befindlichen Löseflüssigkeit schwimmendes Extraktionsgefäß benutzt, durch dessen Siebboden die Fl. ungehindert ein- u. austreten kann. Dieser Extraktor ruht auf einem hohlen, luftdichten in der Fl. schwimmenden (Aluminium-)Blechkranz, dessen Auftrieb so groß ist, daß er den mit extrahiertem Gut belasteten Extraktor aus der Fl. heben kann, durch die größere Last des zu extrahierenden Gutes jedoch in die Fl. gesenkt wird. Infolgedessen sinkt der Extraktor, sobald er mit dem zu extrahierenden Gut gefüllt ist, zu Boden. Schon in der Kälte, und während die Löseflüssigkeit langsam angewärmt wird, geht die Extraktion in der Fl. vor sich, bis der Auftrieb des Blechkranzes das Gewicht der verminderten (extrahierten) Ladung zu heben imstande ist; ist dieser Zeitpunkt — dessen Lage sowohl bei der Konstruktion des App. als auch durch Veränderung der Lademenge geregelt werden kann — erreicht, so werden die letzten Reste l. Substanz durch den aus der Löseflüssigkeit sich entwickelnden Dampf herausgelöst, welcher Vorgang durch die von einer im oberen Teil der Destillierblase befindlichen Kühlschlange gleichmäßig herabrieselnde, kondensierte Fl. kräftigst unterstützt wird.

Kl. 12e. Nr. 191384 vom 5/8. 1904. [15/11. 1907].

Heinrich Stroh, Heilbronn a. N., *Verfahren und Apparat zum Lösen und Ausscheiden von Gas in Flüssigkeiten.* Bei dem bekannten Verf. zur Lsg. von Gas in Fl., wobei das Gas in ein in Fl. eingetauchtes Steigrohr oder in eine von Fl. durchströmte Rohrleitung eingeleitet wird und in dieser Mischung mit der Fl. in der Rohrleitung aufsteigt, wird nun, um den Lösungseffekt zu steigern, das Gas durch eine benetzte oder unbenetzte poröse Scheidewand od. dgl., welche auf der einen Seite von der strömenden Fl. bespült wird, hindurchgepreßt, so daß das Gas in verdichtetem oder fein zerteiltem Zustande in die Rohrleitung gelangt. — Letztere besteht vorteilhaft an der Gaseinleitungsstelle aus einem engmaschigen, von einem nach außen dicht abgeschlossenen Mantelraum umgebenen Drahtgewebe od. dgl., das noch mit einer für Gas durchlässigen Membran überzogen sein kann. Das zu lösende Gas wird in den Mantelraum unter Druck eingeleitet,

durchdringt die Membran und gelangt in fein verteiltem Zustande in die die Membran auf der entgegengesetzten Seite benetzende Fl., welcher vorteilhaft eine geringe Menge *Alkohol* oder eine andere, die Oberflächenspannung vermindernde Fl. beigemischt wird.

Kl. 12e. Nr. 192034 vom 13/1. 1905. [18/11. 1907].

Felix Capron, Barcelona, *Verfahren zum Anreichern von Wassergas oder Gichtgas.* Das Verf. beruht auf dem bekannten Grundsatz des Diffundierens der Gase durch poröse Wandungen, der darin besteht, daß die Gase poröse Wandungen mit einer Geschwindigkeit durchströmen, die im umgekehrten Verhältnis zur Quadratwurzel des D. steht. Danach besteht das Verf. im wesentlichen darin, daß die Gase an porösen Wänden vorbeigeführt werden, so daß die leichteren Gemengteile infolge ihrer größeren Diffusionsgeschwindigkeit in größerem Verhältnis durch die Wandungen diffundieren.

Kl. 12e. Nr. 193260 vom 8/11. 1905. [10/12. 1907].

Paul Winand, Köln, *Verfahren zum innigen Mischen von Flüssigkeiten und Gasen.* Bei diesem Verf. zum innigen Mischen von Fl. u. Gasen wird in bekannter Weise die Fl. gegen mehrere hintereinander angeordnete Siebflächen gedrückt, durch welche gleichzeitig die Gase in entgegengesetzter Richtung gepreßt werden, derart, daß über den Siebflächen Flüssigkeitssäulen aufrecht erhalten bleiben, welche die Gase der Reihe nach durchdringen müssen, während die Fl. in umgekehrter Reihenfolge von einem Siebraum in den nächsten tritt. Um hierbei mit möglichst einfachen Mitteln auszukommen und trotzdem den Effekt zu steigern, wird das Anpressen der Fl. gegen die Siebflächen durch Zentrifugalkraft bewirkt. Dazu dient in einfachster Weise eine rotierende Trommel mit hohler Achse u. mehreren konzentrisch zueinander angeordneten zylindrischen Siebflächen, gegen welche von innen durch die hohle Achse mittels einer Rohrleitung die Fl. geführt wird, von außen die Gase treten.

Kl. 12g. Nr. 192888 vom 2/8. 1904 [16/12. 1907].

Société anonyme métallurgique, Procédés de Laval, Brüssel, *Verfahren zur Ausführung chemischer Reaktionen durch tangentiales Einblasen eines die Reaktion auslösenden Gasstromes (z. B. Luft) in einen zylinderförmigen Ofenraum, in welchen die chemisch zu behandelnde Substanz ungefähr zentral eingeführt wird.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß das zu behandelnde Material ununterbrochen und gleichmäßig in einen Ofenraum axial eingeführt wird, in welchem ein gleichzeitig mit großer Geschwindigkeit tangential eingeführter und axial abgeleiteter Gas- oder Luftstrom eine sehr schnelle Drehung macht. Dadurch wird das eingeführte Material vom Strom derart mitgerissen, daß das Material der Fliehkraft zufolge, da es spezifisch schwerer ist als das tangential am Umfange eingeführte Gas, bezw. die Luft, sich nach dem Umfange des Ofens zu bewegt, während sich der Gas- oder Luftstrom im Gegenstrom vom Umfange schraubenförmig nach innen, dem zentralen Ablaß zu bewegt. Bei der herrschenden Temperatur finden während dieser Mischung die gewünschten chemischen Rkk. statt, wobei auch die durch diese Rk. erzeugte Wärme zur Unterhaltung der Rk. selbst wieder dienen kann. Man kann durch entsprechende Bemessung oder Regulierung der Mengen der zuzuführenden Materialien oder Gase das gewünschte Resultat der betreffenden chemischen Vorgänge sicherstellen. So kann man z. B. auch bei Anwendung von *Kohlenstaub* durch eine solche Regelung erreichen, daß man die Verbrennung desselben in dem App. möglichst genau bis zur *Kohlenoxydbildung* leitet, welches Gas alsdann einer beliebigen Benutzung zugeführt werden kann. Die entstehende

Asche fällt alsdann hauptsächlich an der Seitenwand herunter und kann durch eine seitliche Öffnung entfernt werden, während das gasförmige Prod. (Kohlenoxyd) durch die mittlere Abführungsöffnung fortgeleitet wird. Ebenso kann *Petroleum* nach dem Verf. zu Kohlenoxyd, bezw. Kohlensäure verbrannt werden. Soll das Verf. zur Herst. von *Eisen* dienen, so besteht die Beschickung aus Eisenerz, schlackenbildenden Stoffen und einer berechneten Menge Kohle, die im oberen Teil des Ofens zu Kohlenoxyd verbrannt wird. Das geschmolzene Metall u. die Schlacke werden infolge der Fliehkraft auf der Mantelfläche des Ofens gesammelt u. fließen ununterbrochen zum Ofenboden, von welchem dieselben durch das Stichloch entfernt werden. Hierbei kann die Kohle anstatt zusammen mit dem Erz auch mit der Luft tangential eingeführt werden, um das Ankleben der Beschickung an die Wandung im oberen Ofenteil zu vermeiden.

Kl. 12i. Nr. 191594 vom 27/9. 1906. [11/11. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von krystallisiertem Natriumhydrosulfithydrat.* Um durch einfaches Konzentrieren von Hydrosulfitlaugen *festes Hydrosulfit* zu gewinnen, muß man nun in der Weise verfahren, daß man Natriumhydrosulfitlösungen im Vakuum bei Temperaturen unter 48°, oder doch wenigstens beim Temperaturen, welche 48° nicht wesentlich überschreiten [das heißt nicht an die Anhydrisierungstemperatur (55°) herankommen, bei welcher Temperatur die *Zersetzung des Hydrosulfits* ganz besonders leicht erfolgt!] und nur so weit eindampft, daß nach Abscheidung des Hydrosulfits noch Krystallisationslauge verbleibt. Als zur Durchführung des neuen Verf. geeignete Apparaturen haben sich z. B. dünnwandige Kessel mit flachen, sehr breiten Böden und hohem Dom erwiesen, welche ein Steigen der destillierenden Fl., also eine sehr rasche, mehr einer Verdunstung nahekommende Dest. ermöglichen. Auch kann man Apparaturen benutzen, welche auf dem Nachlaufprinzip beruhen oder eine Vorverdampfung ermöglichen, z. B. von außen geheizte Schlangenrohre.

Kl. 12i. Nr. 191595 vom 30/10. 1906. [13/11. 1907].

Wilhelm Borchers, u. **Erich Beck**, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von Hydriden aus Metallsalzen mit Hilfe von Wasserstoff.* Der bekannte Verf. zur Darst. von *Hydriden* durch direkte Einw. von Wasserstoff auf geschmolzene Metalle wird nun in der Weise ausgeführt, daß eine das Hydrid bildende Metall enthaltende Legierung in geschmolzenem Zustande mit Wasserstoff in Berührung gebracht wird, während gleichzeitig die gleiche Menge des als Hydrid austretenden Metalls durch Elektrolyse von Metallsalzen der Legierung wieder zugeführt wird. Das Verf. läßt sich beispielsweise in dem mit einer Kathode aus geschmolzenen Metall, bezw. leicht schmelzende Metallegierung (z. B. Blei, bezw. Bleicalcium) arbeitenden Elektrolysierapparaten (z. B. für geschmolzenes Chlorcalcium) leicht ausführen. Die Schmelze, welche das in Hydrid überzuführende Metall als Halogensalz enthält, wird elektrolysiert. Die aus geschmolzenem Metall bestehende Kathode nimmt, mag sie nun bereits in Hydrid überzuführendes Metall enthalten oder nicht, weiteres solches Metall auf. In die geschmolzene Metallschicht, außerhalb des Elektrolysierraumes, wird nun Wasserstoff in solchen Mengen eingeblasen, daß die Kathode in leichtflüssigem Zustande bleibt, d. h. wenn das Kathodenmetall an sich einen verhältnismäßig hohen F. hat, so wird das Einblasen des Wasserstoffs an der erwähnten Stelle nicht so weit getrieben, daß die Legierung hier vollständig von in Hydrid überzuführendem Metall befreit wird, sondern daß eine hinreichende Menge dieses Metalles darin bleibt, um in dem App. eine Legierung von niedrigem F. dauernd zu erhalten. Um eine hinreichend schnelle Überführung des in Hydrid

überzuführenden Metalles aus dem Elektrolysierraum in den Hydridraum zu sichern, muß die geschmolzene Metallschicht am Boden in Bewegung gehalten werden. Ob dies mit Hilfe eines Rührwerkes oder durch irgendwelche sonstige Bewegungsvorrichtung erreicht wird, ist gleichgültig. Das Hydrid kann aus der Zelle, in welcher es entsteht, von Zeit zu Zeit ausgeschöpft oder mittels irgendeiner mechanischen Vorrichtung ausgetragen werden, während das bei der Hydridbildung frei gewordene Kathodenmetall wieder in den Kathodenraum zurückfließt. Dem durch die Hydridbildung entfernten Metall entspechend, führt man auch neues Metallhalogensalz in den Elektrolysierapparat ein.

Kl. 12i. Nr. 191596 vom 13/3. 1907. [9/11. 1907].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren und Ofen zur Herstellung schwefliger Säure durch Verbrennen von Schwefel.* Dieses Verf. besteht darin, daß feinkörniger oder pulverförmiger Schwefel in einen durch Kompression oder Vakuum erzeugten Strom von Luft oder Sauerstoff derartig und in dem Maße ununterbrochen eingeführt wird, daß er im Moment des Zusammentreffens mit dem Luft- oder Sauerstoffstrome (zu Anfang des Prozesses durch eine dort zu unterhaltende Flamme oder einen elektrisch erhitzten Platindraht) entzündet und sofort verbrannt wird. Die eingeführten und entzündeten Schwefelteilchen sinken nicht etwa zu Boden, sondern werden durch die Flamme u. den Auftrieb getragen, welche ihre Flamme erzeugt, so daß der gesamte Verbrennungsraum von einem Flammenmeer ausgefüllt ist und eine quantitative Ausnutzung des Sauerstoffes zur B. von schwefliger S. erzielt wird, was durch das bisherige Überleiten von Luft über geschmolzenen Schwefel nicht erreicht werden konnte.

Kl. 12i. Nr. 191723 vom 28/2. 1907. [16/11. 1907].

Louis Georges Fromont, Brüssel, *Bleikammer für die Schwefelsäurefabrikation.* Bedingung für einen guten Gang der *Bleikammern* ist, den Kammergasen eine große Oberfläche darzubieten und für eine gewisse Abkühlung zu sorgen; dabei muß die Temperatur der Kammer durch Ausstrahlung der Wärme durch die Kammerwände so niedrig gehalten werden, daß eine so große Menge Wasserdampf zu fl. W. oder verd. S., wie zur Zers. der Nitrosylschwefelsäure erforderlich ist, kondensiert wird. Dies soll nun dadurch erzielt werden, daß die Wände aus gewellten, zweckmäßig durch Abmattung ihres äußeren Glanzes beraubten u. event. mit hochkantigen Bleistreifen ausgestatteten Bleiplatten hergestellt werden. Auch kann die Kammerwandung, die in diesem Falle auch ungewellt sein kann, so im Inneren der Kammer gegeneinander gerichteten Schikanen ausgebildet sein; ferner kann die Bleikammer eine gewellte oder glatte, event. mit Bleistreifen ausgestattete Decke von elliptischer Gestalt erhalten. Die Aufhängung der Platten in der Bleikammer geschieht in der Weise, daß die Bleiplatten mittels der ununterbrochen den Kammerwänden entlang laufenden Bleistreifen u. mittels freihängender Metallarmaturen an Konsolen beweglich befestigt werden, welche eine beträchtliche Entfernung der Kammerplatten von dem Kammergerüst gewährleisten, während die Befestigung der Bleidecke mittels großer Metallbogen oder Metallpolygone, Eisenlaschen und Stangen an den Hauptbalken des Gebäudedaches erfolgt. Alle diese Anordnungen sind getroffen, um die Wärmeausstrahlung zu fördern; dabei können sich die Kammerwände je nach Bedürfnis frei ausdehnen oder zusammenziehen.

Kl. 12i. Nr. 191830 vom 4/4. 1907. [15/11. 1907].

G. Schollmeyer, Cöthen, Anh., *Verfahren zur Verarbeitung von Chlorcalcium auf Salzsäure und Fluorcalcium.* Zur Gewinnung von *Salzsäure* und *Fluorcalcium*

aus dem vielfach als Nebenprod. gewonnenen *Chlorcalcium* behandelt man nun das letztere mit *Kieselflußsäure*, zweckmäßig unter mäßigem Erwärmen, bis zur Austreibung der Salzsäure ($CaCl_2 + H_2SiF_6 = CaSiF_6 + 2HCl$), dampft sodann die erhaltene Lösung zur Trockne ein und erhitzt so lange, bis Fluorsilicium nicht mehr entweicht ($CaSiFl_6 = CaFl_2 + SiFl_4$), welches zwecks Wiedergewinnung von Kieselflußsäure in bekannter Weise mit W. in Berührung gebracht wird. Es wird so eine hochprozentige, von Arsen und Schwefelsäure freie Salzsäure und Fluorcalcium gewonnen, außerdem aber die Kieselfluorwasserstoffsäure zu etwa zwei Dritteln der verwendeten Menge regeneriert u. *Kieselsäure* als Nebenprod. erhalten.

Kl. 12i. Nr. 191912 vom 25/11. 1906. [18/11. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 189865 vom 19/12. 1905; vgl. C. **1907**. II. 1954.)

Richard Wolfenstein, Berlin, und **Oscar Boeters**, Charlottenburg, *Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure mittels wasserbindender Salze.* Besonders zweckmäßig wird das Verf. des Hauptpat. nun in der Weise ausgeführt, daß die zu konzentrierende *Salpetersäure* für sich erhitzt wird und die dabei entstehenden Dämpfe in erhitzte Vorlagen geleitet werden, welche die zur Entwässerung nötigen wasserfreien Nitrate enthalten und zwecks Wiederentwässerung der Nitrate mit einem luftverdünnten Raum in Verb. gesetzt werden können.

Kl. 12i. Nr. 192155 vom 27/5. 1906. [30/11. 1907].

Antonio Gaillard, Barcelona, Spanien, *Vorrichtung zum Konzentrieren von Schwefelsäure durch Einwirkenlassen heißer Gase auf zerstäubte Schwefelsäure.* Diese der Konzentration zerstäubter Schwefelsäure durch ihr entgegenströmende h. Gase (h. Luft) dienende Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar unter dem unten in die zylindrische Kammer (Turm) mündenden Zuführungsrohr für die h. Luft eine durchlochte, den ganzen Querschnitt der Konzentrationskammer ausfüllende Platte eingeschaltet ist, welche den Zweck hat, zu verhüten, daß die in den Konzentrationsraum strömende warme Luft die unterhalb der Platte sich ansammelnde und dort durch eine Schlange gekühlte Schwefelsäure wieder erwärmt.

Kl. 12i. Nr. 192156 vom 4/7. 1906. [7/11. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 186630 vom 24/2. 1906; vgl. C. **1907**. II. 756.)

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen.* Die *krystallartigen Zeolithe mit stark austauschender Kraft* werden nun auch erhalten, wenn man die Kieselsäure durch andere SS., wie *Borsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure* und andere anorganische SS. oder deren Salze ersetzt. Insbesondere eignen sich die Borsäure und deren Salze für diesen Zweck.

Kl. 12i. Nr. 192472 vom 14/2. 1907. [28/11. 1907].

Arthur Walter, Neapel, *Verfahren und Vorrichtung zur unmittelbaren Gewinnung von geschmolzenem Schwefel und von Schwefelblüte aus Schwefelmineralien.* Das Verf. bezweckt, raffinierten *Schwefel* (*Blockschwefel* und *Schwefelblüte*) direkt aus dem rohen *Schwefelmineral* (Schwefelgehalt 20—40%), ohne ihn vorher in meilerartigen Haufen (Calcaroni) oder in gemauerten Öfen (System Gill) auszuschmelzen, zu gewinnen; zu dem Zweck wird billiges inertes Gas (Luft, deren Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt ist, während sie durch einen besonders für diesen Zweck konstruierten Ofen gesaugt wird), dessen Temperatur zwischen 150—550° gehalten wird, durch eine bewegte, sich kontinuierlich erneuernde (in einem Zylinder hinabgleitende) M. von Schwefelerz (Schwefelmineral) geleitet und der dabei schmelzende Schwefel automatisch abgeführt, während der bei höherer Temperatur

sublimierende Schwefel als Schwefeldampf von dem Gasstrome mitgerissen u. in eine Kühlapp. als Schwefelblüte gewonnen wird.

Kl. 12i. Nr. 192518 vom 24/2. 1907. [30/11. 1907].

Arthur Walter, Neapel, *Verfahren und Einrichtung zur gleichzeitigen G winnung von Schwefel beim Rösten von Schwefelmineral.* Um bei dem Rösten v *Schwefelmineral* in Röstöfen mit mehreren übereinander liegenden Herden nic den gesamten Schwefel als Verbrennungsprod., sondern einen Teil desselben solchen zu gewinnen, werden nun die Röstgase unterhalb der oberen Herde seitl abgeleitet und dadurch im oberen Teile des Ofens ein von Röstluft freier Schme raum geschaffen, aus dem man den ausgeschmolzenen Schwefel nach außen abfüh während das durch die Ausschmelzung des Schwefels ärmer gewordene Röstg erst in den unteren, mit Röstluft erfüllten Etagen seinen Schwefel zu schwefli S. verbrennt.

Kl. 12i. Nr. 192815 vom 29/5. 1906. [6/12. 1907].

Hippolyt Köhler, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Schwef* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß beim Abkühlen einer vorteilhaft a gleichen Gewichtsmengen *Schwefel* und *Naphthalin* bestehenden Schmelze eine entsteht, welche den Schwefel in fein verteilter Form enthält und nach Ent fernung des Naphthalins fein verteilten, nicht krystallinischen, sondern sog nannten molekularen oder präzipitierten Schwefel zurückläßt. Wenn man di geschmolzene M. von Naphthalin und Schwefel erkalten läßt, so bilden sich Krystalle, die aber entgegen der Angabe von Vohl (Journ. f. prakt. Ch. **102**. 30) nicht aus reinem Schwefel bestehen, sondern aus Naphthalin und Schwefel zusammengesetzt sind, so daß also wahrscheinlich eine sogenannte *feste Lösung* vorliegt. Aus dieser M. wird nach Entfernung des Naphthalins, sei es durch mäßiges Erwärmen in einem Gasstrom, sei es durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel, der Schwefel in fein verteilter Form als Rückstand erhalten.

Kl. 12i. Nr. 192883 vom 18/4. 1906. [10/12. 1907].

Oscar Bender, Neu-Babelsberg b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffsauerstoffverbindungen.* Dieses Verf., welches auf der Erhitzung eines *Stickstoff-Sauerstoffgemenges* (*Luft*) beruht, besteht darin, daß ein solches Gemisch durch eine Feuerung hoch erhitzt wird, worauf in das erhitzte Gasgemisch zum Zwecke der B. weiterer Mengen von *Stickstoff-Sauerstoffverbb.* unter dem Einflusse verbrennender *Knallgases überhitzter Wasserdampf* eingeblasen wird. Der Wasserdampf dissoziier bekanntlich bei der hohen Temperatur, und das gebildete Knallgas mischt sich mi dem erhitzten Gasgemenge. Bei eintretender Abkühlung dieses Gemisches erfolg die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff in einer Knallgasflamme, di ihrerseits zur weiteren Erhitzung des Stickstoff-Sauerstoffgemenges dient und die B von *Stickoxyd*, bezw. *Salpetersäure* herbeiführt. Die gebildeten Reaktionsgas werden alsdann durch einen kälteren Dampfstrahl abgesaugt, wodurch die Ausbeut weiter günstig beeinflußt wird.

Kl. 12i. Nr. 193402 vom 14/3. 1907. [23/12. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W., *Ver fahren zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luf* Dieses Verf. betrifft die Darst. von *Salpetersäure* oder *Stickstoffoxyd* aus *atmo sphärischer Luft*, wobei Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft auf eine über 1200° liegende Temperatur erhitzt und unmittelbar hinter der Stelle höchster E hitzung schnell auf 1200° abgekühlt wird, was bisher durch kühlende oder ab

gekühlte Flächen, durch Einspritzung indifferenter Fll. oder durch Einblasen indifferenter Gase geschah. An Stelle dieser Mittel wird nun als Abschreckungsmittel das aus dem Verf. selbst resultierende, bereits abgekühlte Reaktionsgemisch angewendet. Hierdurch wird eine Verdünnung des ohnehin geringen Gehaltes an Stickstoffoxyd, den man bei Temperaturen von etwa 1200° erhält, bezw. eine Vergrößerung des weiter zu bearbeitenden Gasvolumens vermieden. Eine weitere Abkühlung als bis auf 1200° ist nicht erforderlich, weil eben bei dieser Temperatur kein Stickstoffoxyd mehr zerfällt, andererseits erscheint es aber auch wünschenswert, diese Temperaturgrenze möglichst wenig zu unterschreiten, damit die nunmehr den Reaktionsgasen noch innewohnende Wärme für das Verf. selbst direkt wieder nutzbar gemacht werden kann.

Kl. 12i. Nr. 193696 vom 11/4. 1907. [28/12. 1907].

Paul Winand, Köln, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdioxyd.* Um ein besonders für die Herst. von fl. *Stickstoffdioxyd*, bezw. *Stickstofftetroxyd* geeignetes, möglichst gasfreies Dioxyd zu erhalten, läßt man nun eine Mischung von *Stickoxyd* u. *Stickstoffdioxyd* (bezw. *Salpetrigsäureanhydrid*), welche bekanntlich durch Einw. einer S. auf ein Nitrit gebildet wird, auf *Salpetersäureanhydrid*, gebildet aus einem Nitrat u. einer stärkeren S., einwirken. Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:

$$1.\quad 2KNO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + NO + NO_2 + H_2ONO,$$
$$2.\quad NO + NO_2 + N_2O_5 = 4(NO_2),$$

wobei das Salpetersäureanhydrid als solches oder als Salpetersäure oder mit der angewendeten S. verbunden in der Mischung vorhanden ist. Die S. muß, um eine B. von W. oder Salpetersäure und von Stickoxyd zu vermeiden, möglichst konz. sein und wasserentziehend wirken; es ist daher vorteilhaft, anhydridhaltige Schwefelsäure, also *rauchende Schwefelsäure* dazu zu verwenden. Um das Stickstoffdioxyd ohne einen Überschuß von Stickoxyd oder von Sauerstoff, welcher aus der Zers. eines Überschusses an Salpetersäureanhydrid entstehen würde, zu erhalten, ist es wichtig, das Salpetersäureanhydrid u. das Stickoxyd stets nur in dem der obigen Gleichung entsprechenden Verhältnisse aufeinander einwirken zu lassen. Man läßt aber vorteilhaft die S. auf ein Gemisch äquivalenter Teile von Nitrit u. Nitrat einwirken. Es entwickeln sich dann die Stickstoffoxyde gemäß obiger Gleichung in einem solchen Mengenverhältnis, daß sie restlos aufeinander einwirken. Es ist hierbei vorteilhaft, das Gemisch von Nitrit u. Nitrat möglichst innig zu machen. Zu diesem Zwecke kann es zusammengeschmolzen und im geschmolzenen Zustande in den Entwicklungsapp. eingebracht werden, oder es kann nach dem Schmelzen, um eine Entmischung zu vermeiden, rasch abgekühlt werden, wozu es zweckmäßig ist, die Schmelze in eine Fl. zu gießen, wie z. B. in Tetrachlorkohlenstoff, dessen Dämpfe durch einen Rückflußkühler der Vorrichtung wieder zugeführt werden, oder in eine gesättigte wss. Lsg. der Salze, welche sich, da sie gesättigt, wie eine neutrale Fl. verhält. Bei der Anwendung eines solchen sehr innigen Gemisches, in dem jedes Molekül Nitrat gleichsam von einem Molekül Nitrit begleitet ist, kommen die Stickoxyde in statu nascendi zur Einw., und letztere findet entsprechend sofort u. vollkommen statt. Werden z. B. die Natriumsalze u. rauch. Schwefelsäure mit 44,5% Anhydrid verwendet, so findet die Umsetzung statt nach der Gleichung:

$$NaNO_2 + NaNO_2 + H_2S_2O_7 = 2(NaHSO_4) + 2(NO_2).$$

Um ein Entweichen von Dämpfen des Anhydrids aus der rauch. Schwefelsäure selbst bei der Erwärmung zu vermeiden, ist es vorteilhaft, die rauch. Schwefelsäure zunächst mit so viel des an saurem Sulfat reichen Rückstandes eines vorhergegangenen

Arbeitsganges zusammen zu bringen, daß das Anhydrid der rauch. Schwefelsäure unter B. von Pyrosulfat gebunden wird, nach der Gleichung:

$$2(NaHSO_4) + SO_3 = Na_2S_2O_7 + H_2SO_4.$$

Kl. 12k. Nr. 192884 vom 28/8. 1906. [14/12. 1907].

Chemische Fabrik Schlempe, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Überführung von ätzalkalifreien Alkalicyaniden oder deren Lösungen in transportfähige und lagerbeständige Form.* Um durch Pressen verdichtetes ätzalkalifreies, krystallisiertes Cyanid ebenso luftbeständig zu machen wie das beständige, geschmolzene Cyanid, erhält nun das krystallisierte Cyanid einen geringen Gehalt an freiem Alkali, u. zwar in der Weise, daß man den *Cyanidlsgg. freies Alkalihydrat* zusetzt und hierauf in bekannter Weise die Cyanide durch Krystallisation, wobei auch freies Alkali mit auskrystallisiert, abscheidet und zu Briketts preßt.

Kl. 12k. Nr. 193218 vom 29/1. 1907. [18/12. 1907].

B. Thiel, Bremen, *Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak.* Das Einleiten der aus dem Gaswasser ausgetriebenen Dämpfe in S. erfolgt bekanntlich unter einer Bleiglocke, wo sich die nicht absorbierten Gase ansammeln, um dann abgeleitet und unschädlich gemacht zu werden. Durch die Abgase entstehen bei der Darst. von schwefelsaurem Ammonium stets *Ammoniakverluste*, welche in demselben Verhältnis steigen, wie die Neutralisierung der S. fortschreitet. Um diese Verluste zu vermeiden, wird nun eine doppelte Glocke angewendet, deren äußerer, tiefer in die S. reichender Mantel mit übereinander liegenden Öffnungen versehen ist, so daß durch die bestehende Temperaturdifferenz an dem äußeren u. inneren Glockenmantel ein steter Umlauf der Fl. unter- u. außerhalb der Glocken bewerkstelligt wird.

Kl. 12i. Nr. 191105 vom 4/12. 1906. [9/11. 1907].

Emil Bauer, Raab (Györ), Ungarn, *Verfahren zur Herstellung hochprozentiger, bezw. technisch reiner Pottasche aus Schlempekohle.* Das vorliegende Verf., welches die Gewinnung einer hochprozentigen Pottasche aus Schlempekohle bezweckt, stützt sich auf die Tatsache, daß sich bei Konzentrationen zwischen 56 und 62° Bé. und innerhalb der Temperaturen von 95—50° ein wasserhaltiges Kaliumcarbonat ausscheidet, welches, auf wasserfreies Salz berechnet, bis über 99% an Kaliumcarbonat enthält, während die verunreinigenden Salze in der Mutterlauge bleiben.

Behufs praktischer Durchführung des neuen Verf. wird von einer bis auf etwa 53° Bé. eingedampften *Pottaschelauge* ausgegangen, welche vom größten Teil der verunreinigenden Salze in bekannter Weise befreit worden ist. Wird diese Lauge nun auf eine Konzentration von 56—62° Bé. gebracht, so fällt in der Hitze, und zwar oberhalb 90°, ein Doppelsalz aus, welches den überwiegenden Teil des in der Lauge enthaltenen Natriumcarbonates enthält und annähernd der Formel: $5K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O$ entspricht. Dieses Salz gelangt am besten zurück zu der auf 53° Bé. einzudickenden Lauge behufs abermaliger Sodaausscheidung. In beliebiger Weise trennt man das ausgeschiedene Doppelsalz von der Mutterlauge, welche hierauf in einem Kühler mit langsam gehendem Rührwerk bis auf etwa 50° abgekühlt wird. Das sich in dieser Periode in Krystallen ausscheidende, wasserhaltige Salz hat ungefähr die Zusammensetzung: $3K_2CO_3 + 5H_2O$ und stellt, gewaschen und calciniert, eine *98—99%ige Pottasche* dar.

Kl. 12i. Nr. 191234 vom 23/1. 1906. [9/11. 1907].

Jean Billitzer, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chlor-*

alkalien unter ununterbrochener Zirkulation des Elektrolyten aus dem Anoden- nach dem darunter befindlichen Kathodenraum durch eine unmittelbar über dem annähernd horizontal gelagerten Diaphragma ausmündende offene Leitung. Das Verf. arbeitet mit Diaphragma unter Benutzung der bekannten Schichtenbildung (vergl. z. B. Pat. 87676, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. R. 729, auch W. Bein, Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen), und zwar derart, daß zwischen dem annähernd horizontal gelagerten Diaphragma, auf dessen Unterseite sich die Kathode ausdehnt, und der darüber angeordneten Anode eine Schichtenbildung hervorgerufen wird, indem man die Anodenlösung durch Elektrolyse etwas verarmen läßt. Dadurch wird sie spezifisch leichter, während die der Kathode zunächst liegende Lsg. unmittelbar über dem Diaphragma an D. zunimmt und sich als Schicht unten unmittelbar an dem Diaphragma abscheidet. Da aber feststehende Flüssigkeitsschichten bekanntlich nicht durch längere Zeit gegen Diffusion bewahrt werden können, wird durch die Art des Zufließens frischer Salzlösung und des gezwungenen Überfließens der unteren schwereren Schicht durch einen in der Nähe des Diaphragmas angeordneten u. über dessen ganze Breite sich erstreckenden Spalt mit dahinter befindlichem festen Damme die Trennung beider Lsgg. durch stetige Entfernung u. Erneuerung der Schicht ermöglicht. Um stationäre Zustände zu erhalten, muß man die Kochsalzzufuhr und die Stromstärke so wählen, daß bei einmal erfolgter Schichtenbildung zur Anode gerade soviel Chlorionen wandern, als daselbst entladen werden. Um die Schichtenbildung noch zu erleichtern, kann in der beschriebenen Weise die untere Schicht allenfalls mit festem Salze in Berührung gebracht werden, um so stets gesättigt erhalten zu werden. Um diese trennende Wrkg. der Schichtenbildung und -erneuerung zu erleichtern, wird ein neues *Diaphragma* benutzt, das neben vielen anderen Vorteilen die Eigenschaft besitzt, bei genau regelbarer Durchlässigkeit sich der Kathode gut anzuschmiegen, so daß neben der Schichtwrkg. auch der innere hydrostatische Druck die Trennung befördert, während dadurch, daß die abfließende Lsg. die Kathode abermals benetzt, der Kontakt stetig erhalten und der Abfluß der natronhaltigen Lsg. sicher bewerkstelligt wird.

Zur Herst. des neuen Diaphragmas wird eine besondere *Diaphragmenmasse* auf die bekannte, mit Asbesttuch bedeckte *Drahtnetzkathode* aufgebracht. Diese Diaphragmenmasse besteht aus einem Gemenge von *Bariumsulfat* oder *Tonerde* u. *Asbestwolle* u. wird hergestellt, indem man die Ausfällung des Bariumsulfats oder der Tonerde, gemischt mit Asbestwolle, oder das Niederschlagen von Schwerspat- oder Tonerdepulver auf Asbestwolle in einer Fl. erfolgt, welche ein Salz enthält, u. in welcher Asbestwolle aufgewirbelt wird, wodurch ein rasches Absetzen eines gleichmäßigen Gemenges erzielt wird. Während nämlich z. B. Bariumsulfat mehrere Stunden braucht, um sich als Schlamm abzusetzen, setzt sich ein suspendiertes Gemisch von Bariumsulfatpulver mit Asbestwolle aus einer 20%ig. Kochsalzlsg. in wenigen Minuten zu Boden. Dieser Nd., der anfangs die Konsistenz eines zähen Schlammes besitzt, kann dann leicht getrocknet werden und nimmt dabei jede beliebige Form an, die er bei weiterer Verwendung, auch bei längerem Aufenthalt in Fl. beibehält. Ein solches Diaphragma läßt sich sehr leicht austauschen; es braucht nur die Asbestwoll-Pulverschicht abgehoben oder mit dem Asbesttuch herausgehoben und eine neue, event. auf ein frisch eingelegtes Asbesttuch aufgetragen zu werden.

Durch Verschiebung des Mischungsverhältnisses von Asbestwolle u. Schwerspatpulver oder Tonerde, ebenso wie durch die Wahl der Dicke der Mischung, kann die Durchlässigkeit dieses Diaphragmas nach Belieben abgestuft werden. Erfinder verwendet in der Regel zur Gewinnung 8—13%ig. Laugen auf 100 qcm Bodenfläche 190 g $BaSO_4$ mit 3—6 g Asbestwolle; zur Gewinnung 13—18%iger

275 g $BaSO_4$ mit 8—10 g Asbestwolle; zur Gewinnung noch konzentrierterer Lauge 350 g $BaSO_4$ mit 15 g Asbestwolle.

Wegen der Konstruktion des glockenförmigen Elektrolyseurs selbst sei auf die Patentschrift verwiesen.

Kl. 12o. Nr. 189477 vom 17/6. 1906. [22/10. 1907].

Chemische Werke Hansa, G. m. b. H., Hemelingen b. Bremen, *Verfahren und Einrichtung zur Darstellung von Amiden der höheren Fettsäuren.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß die zu verarbeitenden höheren Fettsäuren mit gasförmigem Ammoniak unter Erhitzung in einem geschlossenen Gefäß unter regelbarem Druck behandelt werden. Man hat zwar schon zur Darst. von Acetamid trocknes gasförmiges Ammoniak durch erhitzten Eg. durchgeleitet; hierbei wurde aber nicht unter Druck gearbeitet, der bei der Darst. von Amiden der höheren Fettsäuren unerläßlich ist.

Das von dem nicht verbrauchten Ammoniak mitgerissene W. wird in einer Trockenvorrichtung abgeschieden u. das wasserfreie Ammoniak mittelbar oder unmittelbar in den Autoklaven zurückgeführt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Stearinsäureamid*, sowie eine Beschreibung der erforderlichen Apparatur.

Kl. 12o. Nr. 189836 vom 24/2. 1906. [19/10. 1907].

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, *Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß *Ameisensäure*, im Gegensatz zu Essigsäure, schon bei Ggw. von Schwefelsäure allein auf *Cellulose* einwirkt und sie in *Celluloseformiat* überführt. Das Formiat bildet eine weiße M., die sich z. B. in Ameisensäure, Chlorzinklagg., verd. wss. Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure u. a. löst. Statt Cellulose läßt sich auch Hydrocellulose, Cellulosehydrat, mercerisierte Cellulose u. dgl. verwenden. Auch kann man, ähnlich wie bei der Acetylierung der Cellulose, in einem indifferenten Medium arbeiten, indem man z. B. die Baumwolle mit konz. Ameisensäure tränkt, auf 100% des Gewichts auspreßt u. sie dann in Bzl. bringt, dem 3—10% Schwefelsäure beigemischt ist. Auch hier wird die Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden glasig durchsichtig und geht, ohne Änderung ihrer äußeren Form, in das Formiat über, das mit W. gewaschen wird. Da das Celluloseformiat in 20%ig. und stärkerer Schwefelsäure l. ist, so kann man die Reaktionsmasse mit wenig W. verd., ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. Um das Formiat auszufällen, muß man einen großen Überschuß an W. anwenden. Das Formiat soll zur Erzeugung von Films u. Fäden, zum Überziehen von Textilfäden, Bedrucken von Geweben u. dgl. m. Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 189837 vom 26/4. 1906. [19/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 189836 vom 24/2. 1906; vgl. vorstehend.)

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, *Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose.* Die Erzeugung von *Celluloseformiat* läßt sich auch durch Anwendung von gasförmiger Salzsäure statt Schwefelsäure ausführen, wobei das Salzsäuregas zweckmäßig in die *Ameisensäure* eingeleitet wird. Das Verf. geht auf diese Weise regelmäßiger und ohne Nebenprodd. vor sich; insbesondere tritt nicht, wie bei Anwendung von Schwefelsäure, schon nach kurzer Zeit eine Zers. des Cellulosemoleküls ein, wodurch die Lsg. dünnflüssig, also schlecht verarbeitbar wird und die Ausbeute an Formiat stark abnimmt.

Schluß der Redaktion: den 6. Januar 1908.

Stigell, R. 272.
Stoklasa, J. 267. 269.
Stolte, K. 224.
Stroh, H. 311.
Stroman, A. 190.
Strubell, A. 273.
Sulla, W. 308.
Svoboda, H. 286.
Tannhäuser, F. 290.
Terroine, E. 192.
Thiel, B. 318.
Thoma, H. 259.
Thorpe, J. F. 250.
Tommasina, Th. 199.
Travers, M. W. 193.
Valapatani, L. 299.
Vajelyi, E. 280.
Ullmann, F. 263.
Uts, F. 281.
Vaillant, Ch. 282.
Valeur, A. 264.
Vandam, L. 294.
Vandevelde, A. J. J. 282.
Van der Haar, A. W. 303.
Van Deventer, Ch. M. 194.
Van Laar, J. J. 221.
van Leeuwen-Reijnvaan, J. D. 294.
van Leeuwen-Reijnvaan, W. 294.
Van Lummel, H. 194.
Van Romburgh, P. 249.
Van West, W. 300.
Vaubel, W. 280.
Venditori, D. 286.
Vieth, P. 301.
Vigouroux, E. 220.
Vogelsang, J. 259.
Vorländer, D. 190. 191.
de Vries, O. 216.
Walker, J. 244.
Walter, A. 315. 316.
Warren, L. E. 270.
v. Wartenberg, H. 220.
Wauters, J. 300. 302.
Weigmann, H. 306.
von Weimarn, P. 199.
Weinhold, A. 206.
Werner, A. 214. 215. 216.
White, W. P. 194.
Wilbert, M. I. 213.
Wilk, L. 283.
Will, H. 302.
Wimmer, K. 282.
Winand, P. 312. 317.
Winterstein, H. 276.
Wolfenstein, R. 315.
Woog, P. 209.
Wootton, W. O. 255.
Wright, F. E. 288.
Zailer, V. 283.
Zedner, J. 194.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

30. Dezember 1907.

1a. K. 34900. **Erhärtung von Silikatbildung**, Verfahren zur — von aus Erzfeinem oder sonstigen verhüttbaren Stoffen gebildeten kieselsäure- und kalkhaltigen Formlingen durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf im Härtekessel. Alfons Jerusalem, Cöln. 8/6. 1907.

1c. S. 23597. **Eisen oder Stahl**, Verfahren zum Zementieren von —. William Speirs Simpson, London. 30/10. 1906.

21f. K. 34306. **Glühfäden**, Verfahren zur Herstellung von besonders feinen — aus Wolfram; Zus. z. Anm. K. 30008. Dr. Hans Kusel, Baden bei Wien. 28/3. 1907.

22a. A. 14443. **o-Oxydisazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer —. Anilinfarben- & Extraktfabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel. 21/5. 1907.

22a. F. 23052. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 22/2. 1907.

22a. F. 23348. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung blauer —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/4. 1907.

22d. A. 14226. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung blauer —; Zus. z. Pat. 192530 Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 26/3. 1907.

22e. B. 44988. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung neuer schwefelhaltiger Verbindungen, die zur Überführung in schwefelhaltige — geeignet sind, oder zur Herstellung letzterer selbst. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/12. 1906.

22e. A. 13926. **Zinksulfidfarben**, Verfahren zur Darstellung von lichtechten —. Dr. Kurt Albert, Wiesbaden. 31/12. 1906.

22e. E. 12889. **Sprengöle**, Verfahren zur Herstellung von schwer gefrierbaren nitroglycerinhaltigen —; Zus. z. Anm. E. 11704. Dr. Richard Escales u. Dr. Milano Novak, München. 2/8. 1907.

2. Januar 1908.

30h. B. 44647 u. B. 44916. **Mono- und Dichlorhydrin**, Verfahren zur Darstellung von — aus Glycerin und Salzsäure. C. F. Boehringer & Söhne. Waldhof b. Mannheim. 19/11. 1906 u. 14/12. 1906.

30h. C. 15629. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von — aus Pinenchlorhydrat durch Einwirkung von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden. Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz. 2/5. 1907.

30i. Sch. 26264. **Reduktions- und Schmelzofen**, elektrischer —. Alfred Schatzmann, Schaffhausen, Schweiz. 15/9. 1906.

Klasse:

22b. C. 15110. **Harze**, Verfahren zur Herstellung von polierfähigen —. Chemische Fabrik Dr. Elkeles & Co. G. m. b. H., Berlin. 16/11. 1906.

30h. F. 23918. **Diphtherieheilserum**, Verfahren zur Herstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/7. 1907.

42l. C. 15726. **Temperaturbestimmung**, Keramische Schmelzkörper zur —. Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung Dr. H. Seger & E. Cramer G. m. b. H., Berlin. 31/5. 1907.

42l. B. 23282. **Zentrifugal-Quecksilberluftpumpe** mit Vorvacuumkammern unmittelbar neben der Feinvacuumkammer. Radium Elektricitäts-Gesellschaft m. b. H., Wipperfürth, Rheinpr. 10/9. 1906.

78c. C. 15904. **Dinitroglycerin**, Verfahren zur Reinigung von —. Dr. Conrad Claeßen, Berlin. 29/7. 1907.

78c. T. 11844. **Sprengstoff**. Max Thorn, Hamburg. 8/2. 1907.

6. Januar 1908.

12q. F. 23341. **Harzartige Kondensationsprodukte**, Verfahren zur Herstellung von — aus o-Kresol und Formaldehyd. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/3. 1907.

12q. M. 30816. **p-Aminobenzoesäurealkaminester**, Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 18/10. 1906.

21b. R. 24159. **Plantéplatten**, Verfahren zur Herstellung von —, deren wirksame Masse von im Elektrolyten unlöslichen und inerten Stoffen durchsetzt ist. Hugh Rodmann, Pittsburg, V. St. A. 11/8. 1907.

21f. W. 27633. **Glühkörper für elektrische Glühlampen** und Verfahren zu ihrer Herstellung. Wolfram-Lampen Akt.-Ges., Augsburg. 26/4. 1907.

24b. K. 32975. **Brennstoffe**, Verfahren und Vorrichtung zur Verbrennung flüssiger —. August Koch, Hannover-List. 27/4. 1906.

9. Januar 1908.

22b. B. 45334. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von roten —; Zus. z. Pat. 184905. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 29/1. 1907.

22i. W. 24098. **Leim**, Verfahren zur Herstellung von — aus mineral- besonders chromgarem Leder. F. W. Weiß Dnls. Sohn m. b. H., Hilchenbach i. W. 10/7. 1905.

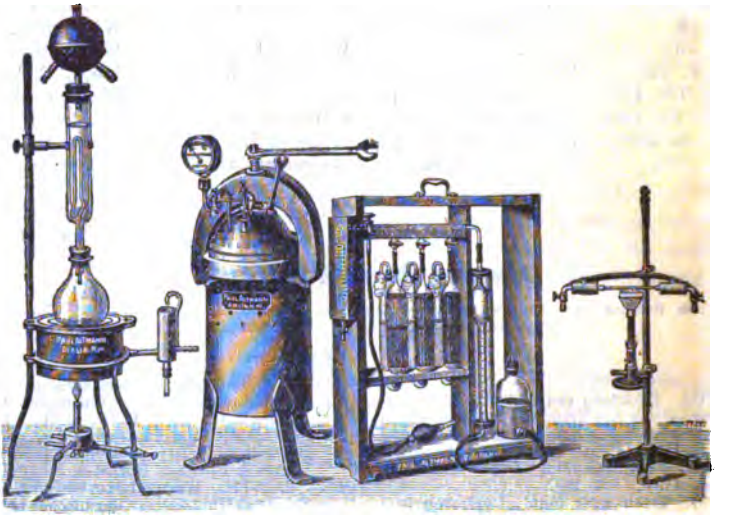
22i. W. 26176. **Leim**, Verfahren zur Herstellung von — aus mineral- besonders chromgarem Leder. Zus. z. Anm. W. 24098 F. W. Weiß Dnls. Sohn m. b. H., Hilchenbach

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

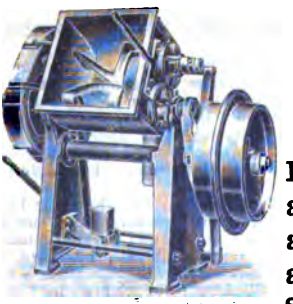
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.



Karl Seemann

Berlin N. 54, Rosenthalerstr. 40—41

fabriziert als Spezialitäten:

Knet- u. Mischmaschinen
automat. Komprimiermaschinen
automat. Pulver-Füllmaschinen
automat. Tuben- u. Dosenfüllmaschinen
Salben- u. Farbereibmaschinen. [218

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt

[190] **BERLIN SW. 61,** Gitschinerstr. 14

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmuste
und **Warenzeichen** im In- u. Ausland
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozes

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Nr. 4.
S. 321—432.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
29. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Richards (Th. W.), Zentrifugen 321.
Schubert (F.), Schnellmensur und Schnellpipette 321.
White (W. P.), Thermokraftfreie Kompensationsapp. 322.
Bigelow (S. L.) u. Gemberling (A.), Kollodiummembranen 322.

Allgemeine und physikalische Chemie.

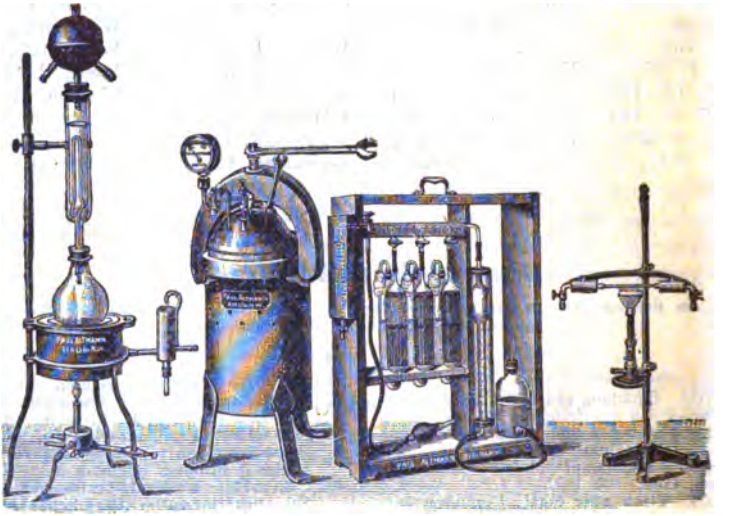
Nernst (W.), Allgem. u. physik. Chemie 322.
Dolgolenko (W.), Untere krit. Lösungstemp. von zwei Fll. 322.
Centnerszwer (M.), Krit. Temperaturen der Lsgg. in Methylchlorid, Äthyläther und Methylalkohol 323.
Ayrton (W. E.), Mather (T.) u. Smith (F. E.), Stromwage; Weston-Normalelement 324.
Kohlrausch (F.) u. Weber (R. H.), Elektrochem. Äquivalent u. Temperatur 324.
Brion, Hochspannungslichtbogen 325.
Arndt (K.), Zähigkeit u. Leitfähigkeit 325.
Deininger (F.), Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallen etc. 326.
Kleeman (R. D.), Aussendung von sekund. Kathodenstrahlen durch Stoffe, die der Einw. von γ-Strahlen ausgesetzt werden 326.
Becker (A.) u. Werner (A.), Photograph. Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlänge 326.
Julius (W. H.), Variable Verteilung des Lichts in den Dispersionsbanden 327.
Dixon (H. B.) u. Bradshaw (L.), Explosion von reinem Knallgas 327.
Kurbatow (W.), Abhängigkeit der Färbung von der Temperatur 327.
Lecher (E.), Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur 327.
Cermak (P.), Peltiereffekt Eisen-Konstantan und Nickel-Kupfer 328.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

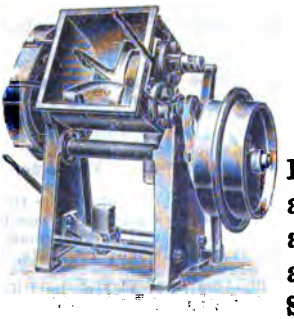
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.



Karl Seemann

Berlin N. 54, Rosenthalerstr. 40—41

fabriziert als Spezialitäten:

Knet- u. Mischmaschinen
automat. Komprimiermaschinen
automat. Pulver-Füllmaschinen
automat. Tuben- u. Dosenfüllmaschinen
Salben- u. Farbereibmaschinen.

[218

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61, Gitschinerstr. 14.**

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.

Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Nr. 4.
S. 321—432.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
29. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Richards (Th. W.), Zentrifugen 321.
Schubert (F.), Schnellmensur und Schnellpipette 321.
White (W. P.), Thermokraftfreie Kompensationsapp. 322.
Bigelow (S. L.) u. Gemberling (A.), Kollodiummembranen 322.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Nernst (W.), Allgem. u. physik. Chemie 322.
Dolgolenko (W.), Untere krit. Lösungstemp. von zwei Fll. 322.
Centnerszwer (M.), Krit. Temperaturen der Lsgg. in Methylchlorid, Äthyläther und Methylalkohol 323.
Ayrton (W. E.), Mather (T.) u. Smith (F. E.), Stromwage; Weston-Normalelement 324.
Kohlrausch (F.) u. Weber (R. H.), Elektrochem. Äquivalent u. Temperatur 324.
Brion, Hochspannungslichtbogen 325.
Arndt (K.), Zähigkeit u. Leitfähigkeit 325.
Deininger (F.), Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallen etc. 326.
Kleeman (R. D.), Aussendung von sekund. Kathodenstrahlen durch Stoffe, die der Einw. von γ-Strahlen ausgesetzt werden 326.
Becker (A.) u. Werner (A.), Photograph. Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlänge 326.
Julius (W. H.), Variable Verteilung des Lichts in den Dispersionsbanden 327.
Dixon (H. B.) u. Bradshaw (L.), Explosion von reinem Knallgas 327.
Kurbatow (W.), Abhängigkeit der Färbung von der Temperatur 327.
Lecher (E.), Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur 327.
Cermak (P.), Peltiereffekt Eisen-Konstantan und Nickel-Kupfer 328.

Walter P. White, *Thermokraftfreie Kompensationsapparate mit kleinem Widerstand und konstanter Galvanometerempfindlichkeit.* Vf. bespricht Kompensationsapparate für elektrische *Temperaturmessungen*, wie sie bei Schmelzpunktsbestst. und calorimetrischen Apparaten gegebenenfalls in Anwendung gebracht werden können, und berücksichtigt besonders die Arbeiten HAUSRATHs (Ztschr. f. Instrumentenkunde **26**. 175 u. 298) u. DIESSELHORSTs (Ztschr. f. Instrumentenkunde **26**. 173 u. 297). (Ztschr. f. Instrumentenkunde **27**. 210—19. 28/11. [März] 1907. Sep. vom Vf) MEUSSER.

S. Lawrence Bigelow u. Adelaide Gemberling, *Kollodiummembranen.* Die Brauchbarkeit u. Nützlichkeit von Kollodiummembranen sind noch nicht genügend bekannt. Eine gute Membran erhält man z. B., wenn man 3 g Pyroxylin in 75 ccm Äther u. 25 ccm Alkohol auflöst u. die Lsg. auf eine ebene Glasplatte oder eine Quecksilberoberfläche aufgießt. 3 Dialysatorgefäße wurden mit je einer Membran aus Pergament, Kollodium u. Goldschlägerhaut versehen und die Geschwindigkeit der Dialyse von kolloidalen Lsgg. von Gold, Eisen- und Aluminiumhydroxyd bestimmt. Es ergab sich, daß die letzte Membran die beste, die erste die schlechteste ist. Bei Kollodium und Goldschlägerhaut trat außer der Dialyse auch eine Osmose in das Innengefäß hinein ein. Bei konstanter Temperatur ist die durch das Kollodium hindurchgehende Menge W. eine lineare Funktion des treibenden Druckes. Bei konstantem Druck (150 mm) verdoppelt sich die Durchgangsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 30°, doch herrscht keine lineare Beziehung. Verschiedene Häute zeigen verschiedene Absolutwerte der Durchgangsgeschwindigkeit, doch ist der Einfluß von Temperatur u. Druck stets der gleiche. Beim Altern der Membran nimmt ihre Durchlässigkeit für Wasser ab, doch hält diese mehrere Monate an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1576—89. November. [August.] 1907. University of Michigan.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Nernst, *Die Entwicklung der allgemeinen und physikalischen Chemie in den letzten 40 Jahren.* Zusammenfassender Vortrag in der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 11. Nov. 1907. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4617—28 7/12. [11/11*.] 1907. Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Dolgolenko, *Über die untere kritische Lösungstemperatur zweier Flüssigkeiten.* Die Erscheinungen der unteren kritischen Lösungstemperatur wurden in binären Systemen nur sehr selten beobachtet. Dagegen bei ternären Systemen gehören sie zu den normalen Erscheinungen. Beachtet man außerdem, daß die untere kritische Lösungstemperatur nur binäre Gemische solcher Fll. aufweist, die schwer in reinem Zustande zu erhalten sind, so erscheint es wahrscheinlich, daß ihr Zustandekommen durch kleine Beimengungen einer dritten Komponente bedingt wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Vermutung hatte Vf. die Löslichkeit der verschiedenen Fraktionen des *sekundären Butylalkohols* in W. untersucht. Der von KAHLBAUM bezogene und mit BaO getrocknete A. wurde durch Dest. in folgende drei Fraktionen getrennt: I. $Kp_{760,8}$. 98,0—98,6, D^{20}_4. 0,80596; II. Kp. 98,6—99,0°, D^{20}_4. 0,80619; III. $Kp_{760,5}$. 99,0—99,5°, D^{20}_4. 0,80663. Die Mischungstemperaturen jeder dieser Fraktionen mit W. wurden nach der ALEXEJEWschen Methode bestimmt und die Ergebnisse dieser Messungen in der Fig. 6 wiedergegeben. Aus dieser letzteren folgt, daß nur die flüchtigste Fraktion (Kurve I.) zugleich die obere und untere kritische Lösungstemperatur aufweist; dagegen die beiden anderen Fraktionen (Kurve II. und III.) nur die obere. Dies konnte nur auf solche We

erklärt werden, daß die flüchtigere Fraktion des sekundären Butylalkohols noch geringe Mengen von in W. ll. tertiären Butylalkohols enthielt. In der Tat wurde auch durch Zusatz von 11,5% des tertiären Butylalkohols zu der III. Fraktion des sekundären A. das Auftreten der unteren kritischen Lösungstemperatur hervorgerufen (Kurve V.). Andererseits konnte durch Zusatz von 10,5% des in W. wl. Isobutylalkohols zu der I. Fraktion das Verschwinden ihrer unteren kritischen Lösungstemperatur erzielt werden (Kurve VI.).

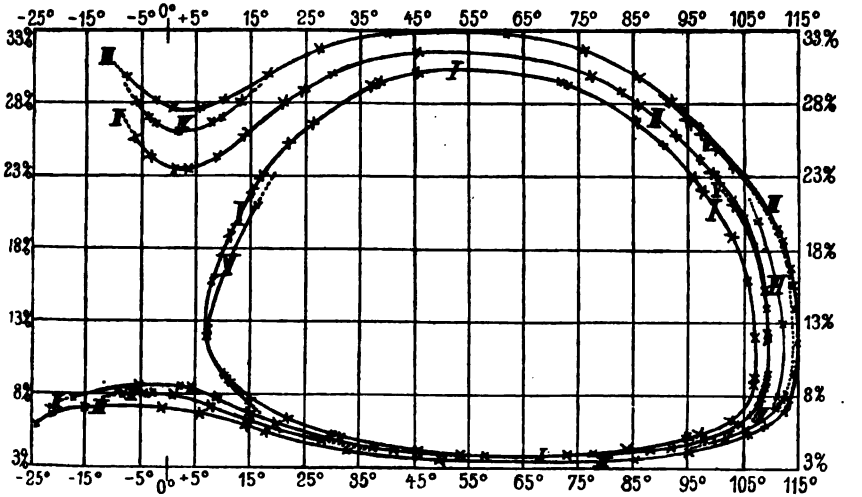


Fig. 6.

Durch diese Verss. ist der Beweis erbracht worden, daß die untere kritische Lösungstemperatur keine normale Erscheinung binärer Systeme bildet. Sie ist nur für die ternären Systeme charakteristisch und bildet ein Analogon der retrograden Kondensation in den binären Systemen.

Das Auftreten der Minima und Maxima der Löslichkeit in den beiden Zweigen der Löslichkeitskurven II. und III. führt Vf. auf Bildung von Hydraten zurück. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 841—54. 26/10. 1907. Petersburg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

M. Centnerswer, *Über kritische Temperaturen der Lösungen. III. Lösungen in Methylchlorid, Äthyläther und Methylalkohol.* (cf. Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 303 und **60**. 441; C. **1906**. I. 1687 u. **1907**. II. 1575.) In analoger Weise wie in den früheren Arbeiten werden die *kritischen Temperaturen* u. die *kritischen Dichten* der folgenden Lagg. gemessen und K, die *molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur* des Lösungsmittels, bestimmt.

1. Methylchlorid als Lösungsmittel. Gelöste Stoffe: *Triphenylmethan* K 92700, *Bensil* K 84000, *Anthracen* K 69800, *Diphenylamin* K 65900, *Phenanthren* K 57800, *Resorcin* K 45600.

2. Äthyläther als Lösungsmittel. Gelöste Stoffe: *Triphenylmethan* K 76000, *Bensil* K 61900, *Phenanthren* K 59000, *Diphenylamin* K 53500, *Resorcin* K 46300, *Naphthalin* K 30700. Die kritische Dichte steigt mit steigender Konzentration stark an, am stärksten für Bensil.

3. In Methylalkohol als Lösungsmittel wird nur *Kaliumjodid* untersucht; im Mittel ist K 56000.

Für die molekulare Erhöhung K der absoluten kritischen Temperatur T_1 eines Lösungsmittels vom Mol.-Gew. M hat VAN'T HOFF eine einfache Formel abgeleitet, wonach $K/M\,T_1 = f$ (das ist die „relative molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur") für alle Lösungsmittel konstant, und zwar annähernd 3 sein soll. Vf. vergleicht diese Formel mit allen vorliegenden Bestst. (meist von ihm und von BÜCHNER herrührend) u. findet, daß nur für die am leichtesten flüchtigen Lösungsmittel, CO_2, NH_3, CH_3Cl und SO_2, f annähernd von derselben Größenordnung ist, und von 3 nicht sehr verschieden ist, daß aber sonst eine deutliche Abhängigkeit von gel. Stoff und vom Lösungsmittel vorhanden ist, die Werte für f fallen mit steigender Flüchtigkeit des gel. Stoffes (vgl. die Zahlen der vorliegenden Arbeit), und diese Reihenfolge der gel. Stoffe ist für alle Lösungsmittel dieselbe. Mit steigendem T_1 scheinen gleichfalls die Werte für f zu fallen. Im allgemeinen ist also die relative molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur nicht konstant, sondern wird um so kleiner, je näher die kritischen Temperaturen von Lösungsmittel und gel. Stoff aneinanderrücken.

Die von VAN LAAR für f abgeleitete Formel stimmt mit der Erfahrung gar nicht überein. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 356—65. 3/12. [Sept.] 1907. Riga. Polytechn. Inst. Phys.-chem. Inst.) BRILL.

W. E. Ayrton, T. Mather u. **F. E. Smith**, *Eine neue Stromwage und eine Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Weston-Normalelementes.* Die neue Stromwage hat den Zweck, die Messung von Stromstärken (Ampère) in absolutem Maßsystem zu erlauben. Ihr wesentlichster Teil besteht aus einer sehr empfindlichen Wage, die Einzelheiten sind im Referat nicht kurz wiederzugeben. Zu den endgültigen Verss. wurde der Strom einer 110 Voltbatterie durch die Stromwage und einen Widerstand von 1 Ohm, zu dem das Westonelement im Nebenschluß lag, geschickt und so reguliert, daß die EMK. des Westonelementes gerade kompensiert wurde. Dann konnte diese aus der absoluten Größe der Stromstärke berechnet werden. Sie ergab sich zu 1,018305 Volt bei 17°, im Mittel aus 71 sehr gut übereinstimmenden Verss. Die Genauigkeit der Messung ist größer als die des Wertes der Erdbeschleunigung, die an dem Orte der Messung, in Bushy, zu 981,19 angenommen wurde. Die elektromotorische Kraft des Clarkelementes beträgt bei 15° 1,4323 Volt. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 12—18. 9/12. [27/6.*] 1907. National Physical Institute.) SACKUR.

Friedrich Kohlrausch u. **Rudolf H. Weber**, *Elektrochemisches Äquivalent und Temperatur.* Es ist nachgewiesen, daß die Stromdichte auf die Größe des elektrochemischen Äquivalents gar keinen Einfluß hat; über den Einfluß der Temperatur liegen noch nicht genügend Beobachtungen vor. RAYLEIGH u. SIDGWICK haben 1884 bei einer Gesamtsilbermenge von 2 g bei 50° ca. 0,8 mg mehr gefunden als bei 4° u. halten diese kleine Differenz für reell. Die Elektrochemie u. Elektronentheorie haben an der Entscheidung der Frage das größte Interesse. Es ist möglich, daß die Größe der anodischen Störungen von der Temperatur abhängt und jenen Unterschied bewirkt hat. Wenn die Konstante des FARADAYschen Gesetzes von der Temperatur abhängt, müßten an einer Übergangsstelle des Stromes zwischen ungleich warmen Strecken einer Lsg. Ionen frei werden (sichtbar z. B. durch Metallausscheidung, Änderungen der Neutralität, Jodausscheidung.) Diese Ionenabscheidung ist unabhängig von den Wanderungsverhältnissen der Ionen. Die Formeln für die Ionendichte bei allmählicher Änderung der Temperatur und damit des Äquivalentwertes werden abgeleitet. Die Diskussion eines mit $NaNO_3$ + Lackmus angestellten Versuchs, bei dem eine Temperaturdifferenz von 50° die Neutralität des mittleren Teils der Lsg. nicht änderte, zeigt, daß ein Temperatureinfluß des

elektrochemischen Äquivalentes im positiven oder negativen Sinn die Ordnung von einem Milliontel pro Grad nicht überschreitet. Die Vff. arbeiteten mit U-Röhren aus Jenaer Glas Nr. 59, die mit gelatinierten Lagg. gefüllt mit dem unteren Ende in ein Eisbad tauchen, während die Lag. in den vertikalen Schenkeln durch die Stromwärme geheizt wird. Als Elektrolyte werden KCl, NaCl, KJ, KBr, $NaClO_3$ und $NaNO_3$ in 30—40%ig. Lagg. verwendet. Als Gelatinierungsmittel versagten Gelatine und Agar-Agar, während mit A. und W. gereinigtes Arrowroot brauchbar war (1 g auf 4 ccm Lsg.). In nichtgelatinierten Lagg. vereiteln die Strömungen jede Messung. Die Dauer des Stromschlusses beträgt ca. $1^1/_2$ Stunden, die Stromstärke ca. 0,1 Amp. Niemals wird eine Farbänderung des Lackmus oder eine Färbung der Stärke durch Jod beobachtet. Aus dem Vers. mit Jodkalium berechnet sich bei der großen Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion, daß der Temperaturkoeffizient des elektrochemischen Äquivalents pro Grad unter ein Zehnmilliontel liegt; es ist also zu vermuten, daß die Größe des elektrochemischen Äquivalents von der Temperatur unabhängig ist. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 5. 681—96. 30/11. [15/11.*] 1907. Marburg u. Rostock.) W. A. ROTH-Greifswald.

Brion, *Experimentelle Untersuchungen über den Hochspannungslichtbogen.* Trotz der großen theoretischen u. praktischen Bedeutung des Hochspannungslichtbogens sind viele seiner Eigenschaften noch nicht genügend untersucht. Der Vf. diskutiert die bis jetzt bekannten Beziehungen zwischen Stromstärke, Spannung, Leistungsfaktor und Temperatur des Gleich- und Wechselstrombogens und geht dann zur Beschreibung seiner eigenen Verss. über. Ein zwischen zwei konzentrischen Ringen überspringender Lichtbogen wird durch ein Magnetfeld in dauernde Rotation versetzt; die Elektroden bestehen aus Nickel, Kohle oder Kupfer, doch scheint das Material keinen wesentlichen Einfluß auszuüben. Unterhalb einer Stromstärke von 1 Amp. steigt die Lichtbogenspannung sehr rasch, bei größeren Stromstärken jedoch langsam. Eine Steigerung der magnetischen Feldstärke hat bei konstanter Stromstärke ein Steigen der Spannung zur Folge; dieselbe Wirkung wird bei Zufuhr kalter Luft erzielt. Die Stromspannungskurven sind bei Gleich- u. Wechselstrom ungefähr die gleichen, ebenso die Ausbeute an Stickoxyd, die im Bogen erhalten werden. Diese ist unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit des Bogens, steigt aber mit der Vergrößerung der Apparatdimensionen und der Energiemengen. Bei geringer Luftgeschwindigkeit scheint sie nur von der hineingeschickten Energiemenge abhängig zu sein. Bei Gleichstrom ist die Ausbeute größer, wenn die Kathode innen, und demnach die Lichtbogenspannung geringer ist als bei der umgekehrten Anordnung. Unter den günstigsten Bedingungen wurden über 50 g *Salpetersäure* pro Kilowattstunde erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 761—86. 29/11. [13/10.] 1907. Dresden. Elektrotechn. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Kurt Arndt, *Zähigkeit und Leitfähigkeit.* Durch eine Reihe von Arbeiten verschiedener Forscher ist gezeigt worden, daß für die Beziehung von Leitfähigkeit zu Zähigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln die Gleichung $\varkappa \cdot \eta =$ konst. wenigstens angenähert gilt. Der Vf. prüft dieses Gesetz nach der schon früher beschriebenen Methode (Ztschr. f. Elektrochem **13**. 509. 578; C. **1907**. II. 1045. 1202) für geschm. *Natriummetaphosphat* u. seine Mischungen mit *Borsäure*. Zwischen 600 u. 900° ist $\varkappa \cdot \eta$ jedoch keineswegs von der Temperatur unabhängig, sondern sinkt mit steigender Temperatur, bis es sich einem konstanten Grenzwert zu nähern scheint. Dieser wird umso eher erreicht, je reicher die Mischung an Borsäure ist. Für konstante Temperatur ist $\varkappa \cdot \eta$ vom Mischungsverhältnis unabhängig. Daraus war schon früher geschlossen worden, daß der geschmolzene Elektrolyt vollständig dissoziiert ist. Je mehr Borsäure die Mischung enthält, um so geringer ist die Reibung, die die Kat-

Ionen und Anionen beim Stromtransport aneinander erfahren, und um so besser ist die Gültigkeit des obigen einfachen Gesetzes erfüllt. Dies spricht im Sinne der Hypothese von KOHLRAUSCH für die Umhüllung der Ionen mit einer Hülle von Lösungsmittel. (Ztschr. f. Elektochem. **13**. 809—12. 20/12. [4/12.] 1907. Charlottenburg. Elektrochem. Lab. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Fritz Deininger, *Über den Austritt negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen und aus glühendem Calciumoxyd*. Nach WEHNELT (Ann. der Physik [4] **14**. 425; C. **1904**. II. 580) sendet glühender, mit Erdalkalioxyd bedeckter Platindraht viel negative Ionen aus, und steigt die Ionenzahl mit der Temperatur in Übereinstimmung mit einer von RICHARDSON aufgestellten Formel. Es ist die Frage, ob die Ionen dem Metall oder dem Oxyd entstammen; wenn ersteres der Fall ist, erleichtern die Oxyde nur den Austritt. Die Verss. werden mit einem sehr komplizierten App. angestellt, einem Vakuumrohr mit Schliff und Quecksilberdichtung, das den elektrisch zu heizenden Draht, ein an ihn angelötetes Thermoelement und einen das Ganze umhüllenden Messingzylinder mit Spalt enthält. Der Vf. gibt die Sättigungsstromstärke als Funktion der Temperatur an für *Platin*, *Kohle*, *Tantal* und *Nickeldraht* mit und ohne CaO-Belag. Die RICHARDSONsche Formel stimmt für die Drähte mit und ohne Belag. Während die reinen Drähte erst bei ca. 1300° merkbar Ionen aussenden, und sich jedes Metall verschieden verhält, fallen die Kurven für die mit Calciumoxyd bedeckten Drähte alle zusammen, und sind die Werte unvergleichlich höher. Die Zahl der negativen Ionen im Einheitsvolumen des Metalls, sowie die Arbeit, die ein Ion beim Verlassen des Metalls leistet, wird berechnet. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Metallen verschwinden, sobald die Metalle einen CaO-Überzug haben; die in diesem Fall erhaltenen Werte gehören also dem CaO an. Die Ionenanzahl ist für CaO etwa zweimal so groß wie bei reiner Kohle, aber ca. 10000 mal so groß wie bei Tantal, die Arbeit ist bei CaO am kleinsten, bei Pt am größten.

Die Aussendung negativer Ionen aus glühenden Metallen hängt also bedeutend von der Natur der Metalloberfläche ab und ist namentlich gegen Verunreinigung durch Metalloxyde sehr empfindlich. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **5**. 674—80. 30/11. [1/11.*] 1907. Erlangen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. D. Kleeman, *Über die Aussendung von sekundären Kathodenstrahlen durch Stoffe, die der Einwirkung von γ-Strahlen ausgesetzt werden*. Die Verss., auf deren Einzelheiten im Referat nicht kurz eingegangen werden kann, beweisen, daß die γ-Strahlen von *Radium* nicht homogen sind, sondern aus 2 Gruppen von Strahlen bestehen, die in ihren Eigenschaften nicht sehr verschieden sind. Eine Reihe von Stoffen besitzt die Fähigkeit, die erste Gruppe stärker zu absorbieren u. in sekundäre Kathodenstrahlen zu verwandeln als die zweiten, während anderen Stoffen diese Eigenschaft in stärkerem Maße für die 2. Gruppe von Strahlen zukommt. Möglicherweise gibt es noch eine 3. Strahlengruppe, die wesentlich schwächer ist, aber auch weniger leicht absorbiert wird. Diese verschiedenen γ-Strahlen entsprechen wahrscheinlich den verschiedenen Elektronengruppen, die nach PASCHEN von Radium abgegeben werden. (Ann. der Physik [4] **14**. 389; C. **1904**. II. 178.) (Philos. Magazine [6] **14**. 618—44. Nov. [August] 1907. CAVENDISH Lab.) SACKUR.

A. Becker u. A. Werner, *Das photographische Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlänge*. Nach BUNSEN u. ROSCOE besteht für Chlorsilberpapier Proportionalität zwischen Schwärzung u. eingestrahlter Lichtmenge, für Bromsilberplatten nach neueren Autoren jedoch nicht. Vielmehr tritt nach SCHWARZSCHILD gleiche Schwärzung einer AgBr-Platte ein,

wenn das Prod. $i \cdot t^{\vartheta}$ denselben Wert hat. (i = Intensität, t = Expositionszeit, u. ϑ eine für jede Platte charakteristische Konstante.) Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit der Ausmessung von ϑ für verschiedene Spektralgebiete und im Handel käufliche Plattensorten. Die Abhängigkeit von ϑ von der Wellenlänge ist bei allen Platten gering, obwohl die Zahlenwerte von ϑ sehr verschieden sind. Es scheint, als ob ϑ mit der Empfindlichkeit der Platte im allgemeinen ansteigt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 382—91. Nov. [30/7.] 1907. Kiel.) SACKUR.

W. H. Julius, *Die variable Verteilung des Lichts in den Dispersionsbanden und ihre Bedeutung für die Spektroskopie und die Astrophysik.* Das Hauptergebnis der Arbeit wird dahin zusammengefaßt, daß die gebräuchliche Erklärung des *Sonnenspektrums* geändert werden muß. Wir sind gezwungen, in den FRAUNHOFERschen Linien nicht einfach Absorptionslinien zu sehen, wie es KIRCHHOFF tut, sondern hauptsächlich Dispersionsbanden (oder Dispersionslinien). Und es ist nicht mehr daran zu zweifeln, daß die Refraktion einen Ausschlag gebenden Einfluß auf die Verteilung des Lichts in den Sternenspektren hat. Wir müssen uns mit dem Gedanken befreunden, daß in der Nachbarschaft der Himmelskörper die Lichtstrahlen allgemein gekrümmt sind, und infolgedessen der Raum zwischen den Sternen ganz mit inhomogenen Strahlungsfeldern angefüllt ist, deren Struktur für verschiedene Lichtarten verschieden ist. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 12. 459—81. Dez. 1907.) LEIMBACH.

Harold B. Dixon und Lawrence Bradshaw, *Über die Explosion von reinem Knallgas.* (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 373—75. — C. 1907. II. 123.) BRILL.

W. Kurbatow, *Über die Abhängigkeit der Färbung von der Temperatur und die Bedeutung dieser Erscheinung für die Theorie der Farben und der Strahlung.* Vf. hat die schon Mitte des 19. Jahrhunderts von BREWSTER beobachtete *Farbenänderung bei Änderung der Temperatur* an ca. 350 Verbb. studiert, sowohl chemischen Individuen, als auch festen und fl. Lagg. Dabei wurden nur solche Fälle berücksichtigt, bei denen keine chemische Änderung eintrat, bei denen die Farbenänderung nach Beendigung der Erwärmung oder Abkühlung wieder verschwand. Es ergab sich, daß die Fähigkeit zur Farbenänderung nicht von der chemischen Zus., sondern nur von der Farbe des Stoffes abhängt. Beim Abkühlen ist die eintretende Abschwächung der Färbung am stärksten bei grüngelben Farben, weit geringer bei gelben, orangefarbigen, roten und purpurfarbigen Tönen, kaum noch merkbar bei Violett; gar keine Änderung erleiden Indigo, Cyanblau, Grünblau u. reines Grün. — Die gewonnenen Resultate erörtert Vf. im Hinblick auf die Theorien über Strahlung und Farbe. (Chem.-Ztg. 31. 1169. 23/11. 1907.) JOST.

Ernst Lecher, *Über die Bestimmung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur.* Die bisherigen Angaben über die spezifischen Wärmen der Metalle bei hohen Temperaturen sind recht ungenau, weil man nie die wirkliche spezifische Wärme bei der betreffenden Temperatur, sondern nur die mittlere zwischen der Beobachtungs- u. der Zimmertemperatur bestimmte, und ferner, weil man die Oxydation nicht genügend ausschloß.

Der Vf. arbeitet nach folgender Methode mit *Eisen-* und *Nickel*draht. Der W-förmig gebogene Draht befindet sich in einem evakuierten und elektrisch geheizten Porzellanrohr. Der Draht wird durch einen Wechselstrom erwärmt; seine Temperaturerhöhung wird mittels einer Differentialmethode thermoelektrisch gemessen. Auf gute Befestigung der Konstantan-Eisenelemente an dem zu messenden

Draht wird genau geachtet. Zum Vergleich befindet sich in einem zweiten Ofen von bekannter Temperatur in einem mit dem ersten kommunizierenden Porzellanrohr ein analoges Thermoelement. Schwankungen des Wechselstroms und Fehler in der Zeitbest. werden durch Kontrollverss. an einem bei Zimmertemperatur geheizten Konstantandraht kompensiert. Wie bei thermometrischen Messungen wird der Gang vor und nach der Wechselstromheizung beobachtet. Man kann nach dieser Methode bis 800—1000° die Änderungen der spezifischen Wärme so genau messen, wie bei analogen Bestst. bei gewöhnlicher Temperatur. Der Vf. will die Methode noch verbessern und teilt seine bisherigen Resultate als provisorisch in Diagrammen mit. Die Kurve für die spezifische Wärme von Nickel zeigt bei ca. 320° einen bedeutenden Anstieg. Die letzten genauen Messungen (TILDEN, Proc. Royal Soc. London 71. 220; C. 1903. I. 753) und ihre Berechnungen werden kritisiert. Bei einer Neuberechnung zeigt sich jener starke Anstieg ebenfalls, wenn auch bei ein wenig höherer Temperatur. Die Temperaturmessung des Vfs. ist sicherer.

Beim Eisen steigt die spezifische Wärme bei ca. 740° stark an; ähnliches ergibt sich aus Messungen von OBERHOFFER.

Treten beim Erwärmen — wie sicher beim Fe — molekulare Änderungen auf, so gibt die Methode des Vfs. keine reinen spezifischen Wärmen, sondern spezifische Wärme + der zur Umlagerung nötigen Energie. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 647—56. 30/11. [1/11.*] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Cermak, *Der Peltiereffekt Eisen-Konstantan und Nickel-Kupfer zwischen 0 und 550°.* Die Verss. wurden nach der Methode von LECHER angestellt (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 115. Abt. IIa, 1506), die es ermöglicht, calorimetrisch den Peltiereffekt seinem absoluten Werte nach zu messen. Das mit einer geeigneten Fl. (z. B. bei Verss. bis 150° mit Petroleum) gefüllte Calorimeter befand sich in einem elektrischen Ofen, es wurde durch Zufuhr JOULEscher Wärme geeicht. Zur Temperaturmessung diente ein bis 550° geeichtes Quecksilberthermometer. Die Ergebnisse sind in beifolgendem Kurvenbilde (Fig. 7) wiedergegeben. (Ann. der Physik [4] 24. 351—56. 12/11. [9/9.] 1907. Prag. Deutsche Univ.) SACKUR.

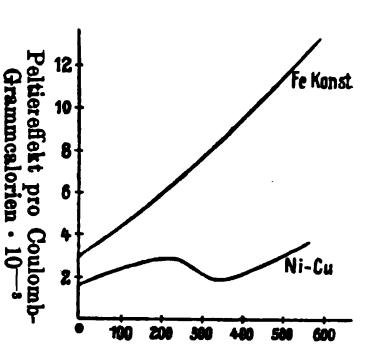


Fig. 7.

Anorganische Chemie.

H. Landolt, *Die Entwicklung der anorganischen Chemie in den letzten 40 Jahren.* Vortrag in der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft über die Fortschritte in den letzten 40 Jahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4627—37. 7/12. [11/11.*] 1907.) BUSCH.

S. M. Losanitsch, *Über die Elektrosynthesen.* II. (Vgl. LOSANITSCH und JOVITSCHITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 135; C. 97. I. 354.) Zu seinen *Elektrosynthesen mittels der stillen elektrischen Entladung* hat der Vf. bei dem BERTHELOTschen Elektrisator einen Hahn am Zuleitungsrohr zum Abschluß der Gase angebracht und das Ableitungsrohr nach unten gebogen und in Hg getaucht, um den Druck

der Gase zu messen und die Geschwindigkeit der Rkk. zu schätzen, soweit sie mit Kondensation verbunden waren. — Für die *chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung* ist es charakteristisch, daß sie bei organischen Verbb. durch Polymerisation oder Kondensation die Synthesen von (wahrscheinlich cyclischen) Substanzen mit sehr hohen Molekulargewichten vermitteln kann, die fest und unl. oder ölig und nicht destillierbar sind.

Versuche mit schwefliger Säure. SO_2 *allein:* schnelle Reaktion nach $3SO_2 = 2SO_3 + S$. — SO_2 + *Wasserstoff:* schnelle Rk. nach $SO_2 + 2H_2 = 2H_2O + S$. — SO_2 + *Schwefelwasserstoff:* sehr schnelle Rk. nach $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$.

Versuche mit Stickoxyd. *NO allein:* ziemlich schnelle Rk. hauptsächlich nach $4NO = N_2O_4 + N_2$. — *NO* + *Wasserstoff:* ziemlich schnelle Rk. nach $2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$; $N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$. — *NO* + *Schwefelwasserstoff:* rasche B. einer wss. Lsg. von Ammoniumpolysulfid, etwa nach:

$$2NO + 2H_2S = 2H_2O + S_2 + 2N;\quad 2N + 4H_2S = (NH_4)_2S_4.$$

Versuche mit Schwefelkohlenstoff. CS_2 *allein:* B. eines braunen, fast schwarzen *Polymeren des Schwefelkohlenstoffs*, $(CS_2)_n$; fast unl. in allen Lösungsmitteln, l. in w. KOH; zers. sich beim stärkeren Erhitzen in sich verflüchtigenden S und amorphe Kohle und unter Entweichen von etwas CS_2. — CS_2 *und Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff:* B. einer braunen, festen, unl. M. von der Zus. $3CS_2 \cdot 2H$. — CS_2 *und Kohlenoxyd:* B. einer braunen, unl. M. von der Zus. $3CS_2 \cdot 2CO$. — CS_2 *und Äthylen:* B. einer braungelben, festen, unl. M. von der Zus. $5CS_2 \cdot 2C_2H_4$. — CS_2 *und Acetylen:* B. einer fast schwarzen, festen, unl. M. von der Zus. $3CS_2 \cdot 2C_2H_2$.

Versuche mit Acetylen. Aus *Acetylen allein* entsteht ein in A. und Ä. l., beim Verdunsten als dickfl., wohlriechende M. zurückbleibender Anteil (geht beim Stehen in ein festes Harz über) und hauptsächlich ein fester, in allen Lösungsmitteln unl. Anteil von brenzlichem Geruch. Beide Teile zers. sich über 100° stürmisch in Teer und Kohle. Das kondensierte Acetylen ist sehr beständig, ändert sich sogar in h. rauchender HNO_3 nicht. Es absorbiert O aus der Luft, gibt eine Emanation ab, welche KJ unter Jodausscheidung oxydiert und auf die photographische Platte durch mehrere Al- und Au-Blättchen eine reduzierende Wrkg. ausübt, aber (nach Giesel) keine radioaktive Emanation ist. Die Wrkg. ist jedenfalls durch absorbierten O bedingt, welcher danach labil gebunden ist. Der unl. Teil gibt Analysenzahlen für die Formel $24C_2H_2 - H_2$, der l. Teil für $24C_2H_2 + H_2$ und $4C_2H_2 + H_2$. Mit O gesättigtes, kondensiertes Acetylen enthält den O in atomarem Verhältnis, der feste unl. Teil enthält $24C_2H_2 - H_2 + O_2$, der fl. l. Teil $(3C_2H_2 \cdot C_2H_4 \cdot O)_5$, der freie *Kohlenwasserstoff* hat danach die Zus. $(3C_2H_2 \cdot C_2H_4)_5$. — Bei Gegenwart von Wasser vereinigt sich ein Teil des Acetylens mit W. zu Acetaldehyd, $C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O$, der sich dann weiter polymerisiert. — *Acetylen und Wasserstoff:* Ziemlich schnelle B. einer hellgelben M., welche aus einem dickfl., in Ä. l. und wohlriechenden Teile $(C_2H_2 \cdot 2C_2H_4)_3$ und hauptsächlich aus einem festen, unl., brenzlich riechenden Teile $(2C_2H_2 \cdot C_2H_4)_X$ von höherem Mol.-Gew. besteht. Auch diese beiden Körper absorbieren O, wirken auf die photographische Platte und oxydieren KJ. — *Acetylen und Methan:* Es entsteht das gleiche Prod. wie aus Acetylen und H, nur ist das l. Prod. das vorwiegende. — *Acetylen und Äthylen:* Sehr schnelle B. einer roten, dicken, wohlriechenden, in Ä. l. Fl. $C_2H_2 \cdot C_2H_4$ und in kleiner Menge einer gelbbraunen, brenzlich riechenden, festen M. $3C_2H_2 \cdot C_2H_4$, welche sich beim Erhitzen stürmisch zers. und in allen Lösungsmitteln unl. ist. — *Acetylen und Schwefelwasserstoff:* Sehr schnelle B. einer gelben, unangenehm riechenden M., welche aus einem weichen, in Ä. und CS_2 l. Teil $C_2H_2 \cdot 3C_2H_4 \cdot 2S$ und hauptsächlich einem festen, unl. Teil $3C_2H_2 \cdot 2C_2H_4 \cdot 4S$ zusammen-

gesetzt ist. — *Acetylen und Kohlenoxyd:* B. einer gelbbraunen, festen, unl., brenzlich riechenden M. $4C_2H_2 \cdot CO$, welche sich beim Erhitzen stürmisch zers. und sehr schnell O aus der Luft anzieht zu $4C_2H_2 \cdot CO \cdot O_2$. In geringer Menge entsteht daneben ein l. Körper. — *Acetylen und schweflige Säure:* Ziemlich schnelle Ausscheidung einer dunkelbraunen, unl, festen M. von der Zus. $C_2H_2 \cdot SO$.

Versuche mit Äthylen. *Äthylen allein:* B. einer gelbroten, öligen, in A. l., eigentümlich riechenden Fl. ($C_{12}H_{22}O_2$), destilliert über 260°, das gelbliche Destillat zieht O an und wird dickfl. — *Äthylen und Methan:* Langsame B. einer bräunlichgelben, dicken, riechenden Fl. $C_{22}H_{42}$, welche unter O-Absorption ($C_{22}H_{42}O_4$) sehr dick wird. — *Äthylen und Schwefelwasserstoff:* Sehr schnelle B. einer gelbroten, dicken, mercaptanartig riechenden Fl. $(C_2H_4S)_3$, l. in Bzl. und CS_2, unl. in A.; es entsteht zuerst *Äthylmercaptan*, $CH_2 : CH_2 + H_2S = CH_3CH_2SH$, welches sich unter dem Einfluß der stillen elektr. Entladung zu derselben Verb. $(C_2H_4S)_3$ kondensiert. — *Äthylen und Kohlenoxyd:* Sehr schnelle B. einer gelbroten, klaren, dicken Fl. als Hauptprod. und von einem braunen, festen Körper in geringerer Menge. Der fl. Teil hat starken brenzlichen Geruch, ist in Ä., Bzl. und CS_2 ll., der feste Teil hat einen schwachen brenzlichen Geruch und ist unl. Der fl. Teil ist *Verb.* $[2C_2H_4 \cdot CO]_3$, die feste Verb. ist ein höheres Polymeres von $[2C_2H_4 \cdot CO]$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4656—66. 7/12. [1/10.] 1907. Belgrad. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Prafulla Chandra Ráy u. **Atul Chandra Gañguli**, *Die Zersetzung der untersalpetrigen Säure in Gegenwart von Mineralsäuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1907**. II. 1388.) Die bei der Zers. entstehenden N_2O u. N werden in einer Bürette gemessen u. dann durch Schütteln mit W. getrennt; die Salpetersäure wird im Rückstand bestimmt. H_2SO_4 fördert die B. von N_2O. Die Zers. des Mercurohyponitrits durch H_2SO_4 oder HNO_3 ist immer unvollständig. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1866—70. Nov. 1907. Calcutta. Presidency Coll. Chem. Lab.) FRANZ.

U. Behn u. **H. Geiger**, *Über eine Modifizierung der Kundtschen Methode zur Erzeugung von Staubfiguren durch stehende Wellen und über eine neue Bestimmung von* $\frac{C_p}{C_v}$ *für Helium.* Bei kostspieligen Gasen empfiehlt es sich, beim Arbeiten nach der KUNDTschen Methode ein einziges mit Gas und Staub beschicktes, dann an beiden Enden zugeschmolzenes Rohr zu benutzen, wobei man den Vorteil von zwei schwingenden Enden hat. Um die Rohrlänge gleich einem ganzen Vielfachen der halben Wellenlänge zu machen, kann man die Temperatur verändern; bequemer kommt man zu demselben Ziel durch Belastung der Rohrenden (Aufsiegeln von Metallscheibchen). Ein solches geschlossenes u. beschwertes Rohr mit Luftfüllung wird als Verschluß an ein gewöhnliches Rohr mit verschiebbarem anderem Abschluß gebracht und das geschlossene Rohr erregt: beide Rohre geben dieselben Wellenlängen.

$\frac{C_p}{C_v}$ von *Helium* ist erst einmal (1895) zu 1,632, bezw. 1,652 bestimmt worden. Da neuerdings auf Grund radioaktiver Arbeiten die Einatomigkeit der Heliums in Frage gezogen worden ist, bestimmen die Vff. die Größe nochmals mit He, das bei —190° mittels Cocosnußkohle gereinigt war (D. 0,138; infolge der Ggw. von ganz wenig Argon ein wenig zu hoch.) Das Heliumrohr dient als Verschluß des Luftrohres und bringt dieses zugleich in Schwingungen. $\frac{C_p}{C_v}$ wird zu 1,63 gefunden, also ebenso wie von RAMSAY, COLLIE u. TRAVERS, die mit einem Rohr von völlig anderen Dimensionen gearbeitet haben. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 657—66. 30/11. [1/11.*] 1907. Manchester. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Eduard Jordis, *Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure. VII. Über die Verbindungen der Kieselsäure mit Alkali und über die Darstellung krystallisierter Natriumsilicate.* Fortsetzung von Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 314; C. **1905**. I. 657. Die Darst. der Silicate durch Schmelzfluß hängt ab von dem Verhältnis von Soda und Sand, der Temperatur u. auch von der Zeit. Kaliumcarbonat führt nicht zu demselben Resultat wie Natriumcarbonat. Aus diesen Erwägungen ergibt sich, daß bei sehr vielen Literaturangaben Zwischenstufen oder Endzustände mit Überschuß einer Komponente beschrieben sind. Findet die Silicatbildung auf wss. Wege statt, so ist wiederum der Einfluß des NaOH verschieden vom Na_2CO_3. Bei der Auflösung von SiO_2 in Natronlauge treten Trübungen auf von Verunreinigungen, die stark NaOH-haltig zur Ausscheidung kommen und sich Tage lang, besonders auf Zusatz von A., NH_2-, NH_4-Salzen, NaCl und anderer Salze sehr voluminös abscheiden. Beim Auswaschen lösen sich die Ndd., um im Filtrat wieder auszufallen. In Soda löst sich die Kieselsäure als Gel, geglühte oder amorphe S. und als Quarzpulver. Schon die Wärme von 40—50° genügt, daß man nach längerer Zeit CO_2-freie Na-Silicatlsg. erhält. Sind saure Silicatlsgg. verd., so entstehen durch CO_2 Fällungen. Eine wss. Lsg. ca. 600-n. mit $1\,Na_2O : 2{,}5\,SiO_2$ bildet Häute, die sich in der Wärme lösen und beim Erkalten zu Gel erstarren. Die Ergebnisse der Natriumsilicatbildung sind abhängig von Temperatur, Konzentration, Dauer der Erhitzung. Bei Lsg. von Schmelzen mit W. wird viel Alkali mit wenig Kieselsäure, je nach Temperatur und Menge des angewandten W., herausgelöst, weil im Schmelzfluß mehr SiO_2 als in NaOH l. ist.

Definierte u. krystallisierte Alkalisilicate. Vf. beschreibt ausführlich die Verss., welche unternommen wurden, um krystallisierte Natriumsilicate darzustellen, und die zu der Überzeugung führten, daß krystallisiertes Na_4SiO_4 auf wss. Wege nicht darstellbar ist, auch nicht aus 10-n. NaOH-Lsg., ebenso krystallisiert auch $NaHSiO_3$ nicht. Dagegen entsteht Na_2SiO_3 mit $6-10\,H_2O$ krystallinisch, wenn man reines Wasserglas mit so viel NaOH versetzt, daß $3\,Na : 1\,SiO_2$ vorliegen. Das Salz läßt sich aus 1-n. NaOH umkrystallisieren u. mit 50%ig. A. rein waschen. Ein krystallisiertes K-Salz wurde nicht erhalten. Ob Isomorphie des K-Salzes mit Na_2CO_3 oder NaOH besteht, ist noch nicht sicher. Dagegen wurde festgestellt, im Gegensatz zu anderen Angaben, daß NH_4OH Kieselgel auflöst, das beim Abdunsten der Lsg. hinterbleibt. Gibt man zu 0,5 Mol. Na_2SiO_3-Lsg. die auf 2 Na berechnete Menge HCl, so entsteht über etwas Gel eine trübe, saure Fl., die sich auf Zusatz von NaOH allmählich klärt und im Neutralpunkt Gel bildet. Ehe dann alkal. Rk. eintritt, werden nach Verss. **Kollers** große Mengen Alkali verbraucht, die in molekularen Beziehungen zu SiO_2 stehen. Daraus wird geschlossen, daß Absorption ein chemischer Vorgang ist. Als Indicator hat sich Korallin bewährt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 296—319. 14/12. [3/11.] 1907. Erlangen. Chem. Inst. der Univ.)

MEUSSER.

John M. Ordway, *Wasserglas.* VI. Teil. (Forts. von Amer. Journ. Science, SILLIMAN **11**. 190.) Vf. berichtet über *Fällungen aus K- und Na-Silicatlsgg. mit Aceton, Methylalkohol*, und daß das in dem ausgepreßten Rückstand verbliebene W. zum Teil Hydratwasser, zum Teil absorbiertes W. ist. Während die Löslichkeit von Kalium-, Natrium-Rubidiumsilicaten unbestimmt begrenzt ist, haben die *Lithiumsilicate* jedes einen bestimmten Sättigungsgrad, und das Monosilicat ist weniger l. als die kieselsäurereicheren. Einfache Lithiumsilicatlsgg. geben beim Erhitzen Ndd., die bei Abkühlung größtenteils aber wieder verschwinden. Will man also verd. Lsgg. konzentrieren, so muß man das durch schnelle Verdunstung in trockener Luft oder im Vakuum erreichen. Natürlich kann man auch nicht die Hydrate durch Kochen der wasserfreien Silicate erhalten. Kombinationen von Lithiumsilicaten mit denen anderer Alkalimetalle, welche durch Hitze oder auf andere Weise gefällt

werden, sind nicht dissoziiert, obwohl ihre Verb. etwas geändert ist. Die Zus. d. *Rubidiumsilicate* kann wie die von Kaliumsilicaten unbegrenzt variieren zwischen den Verhältnissen von einem Äquivalent Silicat, einem Äquivalent Rubidiumoxyd und neun Kieselsäure zu zwei Basen. Beim Lithiumsilicat ist der Spielraum nicht so groß. Ammoniak gibt mit starken Lsgg. Ndd., die am reichsten von allen an Kieselsäure sind. Manchmal verbleibt beim Auflösen von lithiumhaltigen Ndd. ein voluminöser Rückstand. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 473—78. Dezember 1907.) MEUSSER.

Franz Schön, *Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen.* Die vorliegende Unters. bringt den Nachweis der Existenz von anomaler Dispersion in den Dämpfen der *Alkalien*, *Erdalkalien*, des *Thalliums*, von *Gold*, *Silber* und *Kupfer*. Die Realisierung eines homogenen Dampfprismas erwies sich als unmöglich, deswegen wurde an Stelle des einen Prismas bei der Methode der gekreuzten Prismen einfach ein Kohlebogen benutzt, in dem die betreffenden Salze verdampft wurden. Durch Einbringung eines gekühlten Eisentellers in den Bogen wurden die Flammen so ausgebogen, daß sie die typischen Erscheinungen der anomalen Dispersion zeigten. Die erhaltenen Photographien wurden ausgemessen und tabellarisch mitgeteilt. Bei den Alkalien tritt anomale Dispersion nur bei den Linien der Hauptserie auf, desgleichen bei Cu, Ag und Au, die ja ebenfalls der 1. Gruppe des periodischen Gesetzes angehören; ihre Größe nimmt mit steigender Ordnungszahl ab. Auch bei den Erdalkalien tritt die Anomalie nur bei einigen Linien auf, möglicherweise sind diese daher aus Analogie mit den Alkalien als die Grundschwingungen der Hauptserie zu betrachten. Bei Magnesium, Zink, Cadmium u. Aluminium konnte keine anomale Dispersion beobachtet werden. Die quantitative Berechnung der erhaltenen Resultate führt zur Bestätigung einer Formel, die aus der elektromagnetischen Lichttheorie abgeleitet worden war. Auf die im Anschluß hieran angestellten spekulativen Betrachtungen über die Dichteverhältnisse inhomogener Dämpfe und über die Gesetzmäßigkeiten zwischen den Zahlenwerten der gefundenen Konstanten u. der At.-Geww. kann im Referat nicht eingegangen werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **5**. 349—72. Nov. 397—436. Dez. [Mai] 1907. Physikal. Inst. Jena.) SACKUR.

A. Guntz, *Darstellung und Eigenschaften der Erdalkalimetalle.* Es werden die wichtigeren Darstellungsmethoden des Li, Ca, Sr und Ba und ihre Eigenschaften angegeben. Besonders hervorzuheben ist folgendes: K-freies *Lithium* erhält man durch Elektrolyse eines Gemisches von LiBr und LiCl, weiter werden noch angeführt *Lithiumhydrür* und *Lithiumnitrid*. Beim *Calcium* wird das MOISSANsche Herstellungsverf. näher ausgeführt, außerdem über *Calciumamalgam*, *Calciumhydrür*, *Calciumnitrid* und *Calciumcyanamid* berichtet. Durch Erhitzen eines Gemisches von grob gepulvertem Al mit SrO im Vakuum läßt sich am besten *Strontium* herstellen, es kondensiert sich dabei im Kühler in krystallinischer Form, von Sr-Verbb. beschreibt Vf. das *Strontiumamalgam* und die daraus erhältlichen Verbb. *Strontiumhydrür* und *Strontiumnitrid*. Beim Erhitzen einer Mischung von Al mit BaO im Vakuum auf ca. 1200° bildet sich *Barium*. Vf. nimmt bei dieser Rk. als Zwischenglied *Bariumsuboxyd*, Ba_2O, an. Der F. des so erhaltenen Ba liegt bei 800°. Ferner werden erwähnt *Bariumamalgam*, *Bariumhydrür*, *Bariumnitrid*, *Bariumammonium*, *Bariumamid*. Ba löst sich leicht in seinen Halogensalzen unter B. von *Bariumsubchlorid*. Durch Erhitzen von $BaCl_2$ mit überschüssigem Na erhält man eine Doppelverb. BaCl·NaCl. Diese gibt beim Behandeln mit W. $BaCl_2$, NaOH und H, beim Erwärmen mit H absorbiert sie denselben:

$$2\,BaClNaCl + H_2 = BaCl_2 + BaH_2 + 2\,NaCl.$$

Zum Schluß wird noch das *Bariumcarbid* angeführt. (L'Industria Chimica 7 284—86. 16/10. 1907. Vortr. vor d. Ges. f. Industrie in Mühlhausen.) HEIDUSCHKA.

P. **Pfeiffer**, *Zur Stereochemie des Chroms. III. Systematik der stereoisomeren Chromsalze.* (I. Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4255; C. **1905**. I. 16; II. Mitteilung LIEBIGS Ann. **342**. 283; C. **1905**. II. 1658.) I. Darst. der isomeren Salze und ihre Beziehungen zueinander. Bei Einw. von Äthylendiamin (en) auf Kaliumchromrhodanid entstehen zwei Dirhodanatorhodanide, $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ nebeneinander, aus denen, wie früher gezeigt wurde, zwei Reihen nach Krystallgehalt, Löslichkeit, Farbe verschiedener Salze sich ableiten. Vf. bezeichnet sie als rotorange [rto] (früher β-Verb.) weniger l. und als gelborange [gbo] (früher α-Verb.) leichter l. Salze. Aus den rto-Salzen entstehen durch Ersatz von SCN durch Cl violette, aus den gbo graugrüne isomere Chlorosalze, $[Cr\,en_2Cl_2]X$. Erstere können zurückverwandelt werden. Beide Chlororeihen können durch Einschiebung von H_2O zwischen Cr u. die intraradikalen Cl in Diaquosalze übergehen. Am eingehendsten untersucht wurden die Bromide $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3 + 2H_2O$. Das aus den violetten Chlorosalzen dargestellte Bromid bildet rotorange kompakte Krystalle, das aus den graugrünen erhaltene isomere, braunstichig orange Nadeln. Mit kons. HCl kann man Rückverwandlung erreichen. Es gehören also die rotorangen Diaquo- und Dirhodanatoverbb. einerseits und die gelborangen Dirhodanato- u. braunorangen Diaquosalze andererseits einer Gruppe an. Aus den isomeren Diaquosalzen kann man durch Eindampfen mit HBr an Farbe den Chlorosalzen entsprechende Verbb. darstellen, die sich wieder zurückverwandeln lassen. Erwähnt sei noch ein vom Diaquobromid abgeleitetes bordeauxrotes Bromoaquobromid $[Cr\,en_2(OH_2)Br]Br_2 + H_2O$. Eine letzte Klasse isomerer Verbb. entsteht durch Behandeln der Diaquosalze mit Basen. Aus den rto Diaquosalzen entstehen in wss. Lsg. durch Pyridin rotgefärbte Hydroxosalze, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$, aus den braunorangen Diaquosalzen erhält man Hydroxosalze der Formel $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$ als fleischfarbene Krystalle, die auch in chemischer Beziehung von den anderen abweichen: Wichtig ist, daß sowohl die roten wie die fleischfarbigen Salze durch SS. in Diaquosalze zurückverwandelt werden können.

II. Die Umlagerungen der Isomeren ineinander ergibt folgendes Schema:

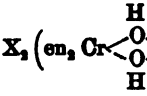
$[Cr\,en_2Cl_2]X$ ⇌	$[Cr\,en_2(OH_2)_2]X_3$ ⇌	$[Cr\,en_2Br_2]X$
violett	rotorange	violette Reihe
↓ $HgCl_2$	↑	↓ $HgBr$
$[Cr\,en_2Cl_2]X$ ⇌	$[Cr\,en_2(OH_2)_2]X_3$ ⇌	$[Cr\,en_2Br_2]X$
graugrün	braunorange	grüne Reihe

III. Die Erklärung der beobachteten Isomerieerscheinungen ist nur möglich durch Annahme sterischer Verhältnisse.

IV. Die Konfigurationsbestst. über die oktaedrische Gruppierung der Radikale um das Chrom läßt sich mit den Oxalato- u. den Dioldichromsalzen durchführen. Jene sind nur in einer Form isolierbar, gehören wegen des ringbildenden Komplexes O·CO·CO·O der cis-Reihe an. Durch HCl entstehen daraus violette Dichlorosalze, die durch $K_2C_2O_4$ wieder zurückverwandelt werden. Folglich sind die violetten Dichlorosalze ebenfalls cis, die grünen trans-Verbb. Die Bromosalze lassen sich in die gleiche Beziehung bringen, da sie direkt durch HBr aus den Oxalatosalzen entstehen. Man erhält also folgende Systematik:

Cis-Reihe	rotorange	violett	violett	rotorange	rot
	Dirhodanato	Dichloro	Dibromo	Diaquo	Hydroxoaquo
Trans-Reihe	gelborange	graugrün	gr[illegible]	[illegible]orange	fleischfarben

Der Vf. führt die Konfigurationsbest. mit Hilfe der Diolsalze ebenfalls durch, indem er zunächst die Konstitution der Diolsalze selbst ableitete, die beim Erhitzen der roten Hydroxoaquoverbb. und unter Abspaltung von W. in die blauvioletten Diolsalze (Formel nebenstehend) übergehen und manche Analogie mit der Polymerisation organischer Verbb., z. B. der Aldehyde in ihrer Bildungsweise zeigen. Ähnliche Verbb. des Co sind kürzlich von WERNER beschrieben worden. Es nehmen, wie aus der Konstitution der Salze hervorgeht, die Hydroxylgruppeu cis-Stellung ein, und zwar aus denselben Gründen wie bei den Oxalatosalzen. Da nun diese Salze aus den roten Hydroxoaquosalzen so entstehen, daß sich zwei Moleküle der letzteren unter Ersatz des Wassermoleküls des einen durch die Hydroxylgruppe des anderen Moleküls ineinanderschieben, so müssen die roten Hydroxoaquosalze zur cis-Reihe gehören, die isomeren fleischfarbenen also zur trans-Reihe. Daraus ergeben sich auch die übrigen Beziehungen in vollem Einklang mit den aus den Oxalatosalzen abgeleiteten. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß das hier abgeleitete System mit dem von WERNER für die Kobaltisalze aufgestellten in Übereinstimmung ist. Man kennt in beiden Fällen violette cis-Diacido- u. grüne trans-Diacidoverbb. etc. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 261—78. 14/12. [23/10.] 1907. Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.



P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms.* IV. *Die isomeren Dibromosalze.* Von den im vorigen Referat erwähnten stereoisomeren Salzreihen sind bisher Dirhodanato- u. Dichlorosalze beschrieben worden. Es werden hier die Dibromosalze, ein Dijodosalz beschrieben, und es wird etwas von dem bekannten Diacidosalzen mitgeteilt. Als Ausgangsprod. für die Bromoverbb. wird Bromobisaquobromid benutzt, das sich leicht aus dem grünen Chromochloridhydrat gewinnen läßt. Das Bromid der violetten Reihe ist das Wasserabspaltungsprod. des Bromobisaquobromids, während das der grünen Reihe entsteht, wenn die gleiche Rk. in Ggw. eines Quecksilbersalzes durchgeführt wird. Das erwähnte Dijodojodid, $[Cr\,en_2J_2]J \cdot HgJ_2$, gehört der Transreihe an, wird beim Eindampfen der wss. Lsg. des Bromobisaquobromids mit HJ und HgJ erhalten und bildet grüne, glänzende Blättchen, die in W. swl. sind. Es wurde früher ein saures Chlorid der Transdichlororeihe beschrieben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4255; C. **1905**. I. 18). Aus dessen beim Erhitzen verbleibendem Rückstand gelang es, durch Behandeln mit W. ein krystallisiertes, graugrünes Hydrat, $[Cr\,en_2Cl_2]ClH_2O$, ein Isomeres des beschriebenen violetten, darzustellen.

Experimentelles. Gemeinsam mit **Koch**, **Lando**, **Trieschmann**, **Prade**. *Cisdibromodiäthylendiaminchrombromid*, $[en_2\,CrBr_2]Br \cdot H_2O$. Über die Darst. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3828; C. **1907**. II. 1589, über die Umsetzungsrkk. das Original. — *Cisdibromodiäthylendiaminchromjodid*, $[en_2\,CrBr_2]J \cdot H_2O$. Darstellung aus Cisdibromobromidhydrat, gel. in W. + KJ in Krystallen, glänzende, violette Blättchen. — *Cisdibromodiäthylendiaminchromdithionat*, $[en_2\,CrBr_2]S_2O_6$. B. analog wie voriges, indem man die Lsg. des Hydrats auf $Na_2S_2O_6$-Krystalle filtriert; glänzende, violette, in W. wl. Krystalle. — *Quecksilberbromiddoppelsalz des Transdibromodiäthylendiaminchrombromids*, $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}\,Cr\,\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]Br \cdot HgBr$. B. durch Eindampfen einer Lsg. des Bromobisaquobromids in W. (1 : 2) mit der doppelten Menge $HgBr_2$ + 1 ccm konz. HBr; glänzendes, grünes, in W. swl. Krystallpulver. — *Transdibromdiäthylendiaminchromdithionat*, $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}\,Cr\,\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]_2S_2O_6$. B. aus der wss. Aufschlämmung des vorigen durch Einleiten von H_2S und Zusatz von $Na_2S_2O_6$ zum grünen Filtrat; flache, grüne Nadeln, die in W. wl. sind. — *Transdibromodiäthylendiaminchrombromid*,

$\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]Br \cdot H_2O$. B. analog wie voriges durch KBr; grüne, mkr. Täfelchen. — *Saures Transdibromodiäthylendiaminchrombromid*, $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]Br + HBr + 2H_2O$. B. aus der wss. Lsg. des grünen Dibromobromids + kons. HBr; grasgrüne, wenig beständige Täfelchen. — *Transdibromodiäthylendiaminchromjodid*, $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]J$. B. durch Zusatz von KJ zum grünen Filtrat der mit H_2S gefällten Aufschwemmung des Quecksilberdoppelbromids; glänzende, grüne, in W. schwerer l. Nadeln. — *Transdibromodiäthylendiaminchromrhodanid*, $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]SCN$. B. mit NH_4SCN wie voriges; glänzende, in W. unl. Nadeln. — *Transdibromodiäthylendiaminchromnitrat*, $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]NO_3$. B. aus dem Dithionat durch Verreiben mit kons. HBr, Abpressen des Nd. auf Ton und Zusatz von kons. HNO_3 zur kons. Lsg. des Nd.; glänzende, in W. swl. Nadeln. Die wss. Lsg. wird bald blaß gelbrot. — *Quecksilberjodiddoppelsalz des Transdijododiäthylendiaminchromjodids*, $\left[\begin{matrix}en\\J\end{matrix}Cr\begin{matrix}J\\en\end{matrix}\right]J \cdot HgJ_2$. Durch Eindampfen einer kons. wss. Lsg. von Bromobisaquobromid mit HgJ + HJ; grüne, krystallinische, in W. swl., in Pyridin gut l. M. — Normales u. saures *Transdichlorodiäthylendiaminchromchlorid* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4283; C. **1905**. I. 18). Saures Chlorid bildet rhombische Krystalle [o P (001); P (111); $^1/_m$ P (h k l)]. Optische Achsenebene fällt mit Krystallachse $\mathfrak{b}$ zusammen. Im Sinne der $\mathfrak{a}$-Achse ist die Farbe moosgrün, im Sinne der $\mathfrak{b}$-Achse smalteblau. — *Monohydrat*, $\left[\begin{matrix}en\\Cl\end{matrix}Cr\begin{matrix}Cl\\en\end{matrix}\right]Cl \cdot H_2O$. Das wasserfreie Transdichlorochlorid (durch Erhitzen des vorigen) löst sich in W. spielend auf. Die Lsg. erstarrt plötzlich zu graugrünen Blättchen. — *Transdichlorodiäthylendiaminchromdithionat*, $\left[\begin{matrix}en\\Cl\end{matrix}Cr\begin{matrix}Cl\\en\end{matrix}\right]_2S_2O_6$. B. aus der kons. wss. Lsg. des Dichlorochlorids mit $Na_2S_2O_6$; granatrot schillernde, beim Zerreiben grünes Pulver ergebende, in W. l. Nädelchen. — *Transdichlorodiäthylendiaminchromchloroplatinat*, $\left[\begin{matrix}en\\Cl\end{matrix}Cr\begin{matrix}Cl\\en\end{matrix}\right]_2PtCl_6 + 12H_2O$. B. aus wss. Lsg. des Transdichlorochlorids + 10%ig. Lsg. von H_2PtCl_6; gelbgrüne Nädelchen. — *Cis- und Transdirhodanatodiäthylendiaminchromchlorid*, $[Cr\,en_2(SCN)_2]Cl$ (vgl. oben angezogene Arbeit). *Cisdirhodanatochlorid* ist monoklin, (010), (110). Auslöschungsschiefe auf 010 ist 40°, schwacher Pleochroismus. — *Transdirhodanatochlorid* ist triklin. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 279—95. 14/12. [23/10.] 1907. Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

S. H. C. Briggs, *Über Chromate.* 1. **Chromate von Nickel und Kobalt.** Von diesen Metallen sind bisher weder Monochromate, noch Bichromate erhalten worden. — *Nickelbichromat*, $2NiCr_2O_7 \cdot 3H_2O$. B. durch Kochen von 5,5 g $NiCO_3$ mit einer Lsg. von 10,5 g CrO_3 in 7,5 ccm W. im weiten Rohr im Ölbade u. mit Rückflußkühler. Die filtrierte Lsg. wurde dann eingedampft und nochmals wie vorher gekocht. Glänzendes, aus rotbraunen, durchsichtigen Prismen bestehendes, in kaltem W. langsam l. Pulver. — *Kobaltbichromat*, $CoCr_2O_7 \cdot H_2O$. Bildung aus 21 g CrO_3, 11 g $CoCO_3$, 15 ccm W. wie vorher; glänzend schwarze Krystalle. — *Ammoniumkobaltchromat*, $(NH_4)_2Co(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$. B. aus einer Lsg. von 30 g NH_4CrO_4 in 60 ccm W. bei —5°; braungelbe Prismen, die bei längerer Aufbewahrung (20°) $3H_2O$ verlieren. — *Caesiumkobaltchromat*, $Cs_2Co(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Darst. wie beim vorigen. Kleine, glänzende Krystalle.

Die **Konstitution** dieser Verbb. schreibt Vf. im Sinne der WERNERschen Theorie $[M(OH)_6](CrO_4R)_2$. Die früher (Journ. Chem. Soc. London **83**. 391; C. **1907**.

I. 1118) beschriebenen Doppelchromate, $R_2M(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$, sind zu formulieren als $\left[R_2CrO_4{:::::}M{<}\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]CrO_4$.

Chromate von Cu, Zn, Cd als Monoverbb. wurden von SCHULZE isoliert, aber als von den Sulfaten ganz verschieden gefunden, zufolge ihrer Unlöslichkeit in W. und ihres Mangels an Krystallwasser. Wahrscheinlich sind sie Polymerisationen wie die Silber- und Quecksilberverbb., die das durch andere Farbe zeigen. Dies ist wahrscheinlich, weil die Additionsverbb. mit NH_3 und Pyridin normales Verhalten zeigen.

Experimenteller Teil. Bei Verss. zur Darst. von Mischkrystallen des Cu gelang es nicht, Präparate mit mehr als 3—4% Chromat zu erzielen. Es wurde dabei beobachtet, daß die Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ in CrO_3 durch $CuSO_4$ und besonders durch Cu-Silicofluorid befördert wird. — *Piperidiniumchromat.* B. aus den Komponenten in wss. Lsg.; ll., gelbe, kleine Krystalle. — Eine wss. Lsg. gab mit $CuCl_2$ in alkoh. Lsg. einen braunen Nd. der Formel $(Cu \cdot 4C_5H_{11}N) \cdot CrO_4$. — *Diphenyljodoniumchromat.* Durch Erhitzen von Ag_2CrO_4 in wss. alkoh. Lsg. mit dem Jodid. Die Verb. ist sehr zers. und lieferte mit $CuCl_2$ keine eindeutig zusammengesetzte Verb. Vf. beschreibt weiter SCHULZES Chromate (Ztschr. f. anorg. Ch. 10. 148) des Cu, Cd, Zn und ihre Darst.

Verbb. von Pyridin (Py) mit Bichromaten. *Kupferbichromattetrapyridin*, $(Cu \cdot 4C_5H_5N) \cdot Cr_2O_7$. B. aus 12 g $K_2Cr_2O_7$, gel. in 80 ccm W., auf Zusatz zu einer Lsg. von 10 g krystallisiertem $CuSO_4$ + 13,5 Py in 60 W. Dunkelgrüne Prismen. — *Nickelbichromattetrapyridin*, $(Ni \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus 3 g $NiCO_3$, 7,5 g CrO_3, gel. in 300 ccm W., auf Zusatz von Py in der Hitze, solange Lsg. eintrat, rotbraune Krystalle. — *Kobaltbichromattetrapyridin*, $(Co \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. durch Vermischen der Lsgg. der Komponenten; dunkelbraunes Pulver. — *Zinkbichromattetrapyridin*, $(Zn \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus ZnO, CrO_3, gel. in W., auf Zusatz von Py; glitzernde, orangefarbige Prismen. — *Cadmiumbichromattetrapyridin*, $(Cd \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus 5 g CrO_3 + 2,5 g CdO, gel. in W., auf Zusatz von 9 g Py zur sd. Lsg.; orangefarbige Krystalle. — *Manganbichromattetrapyridin*, $(Mn \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus 6 g $MnSO_4$, 60 ccm W. und Lsg. von 3 g CrO_3, 9 g Py, 30 ccm W. — *Silberbichromathexapyridin*, $(Ag \cdot 3C_5H_5N)_2Cr_2O_7$. B. aus Lsg. von 1,7 g $AgNO_3$, 2 g Py, 60 ccm W. + h. Lsg. von 2 g CrO_3, 3 g Py, 10 ccm W.; glänzende, orangefarbige Platten. — *Silberbichromattetrapyridin*, $(Ag \cdot 2C_5H_5N)_2Cr_2O_7$. B. durch Auflösen der vorigen in viel W.; orange Prismen. — *Mercuribichromatdipyridin*, $(Hg \cdot 2C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus Lsg. von 5 g $Hg(NO_3)_2$, 3,5 g CrO_3, 600 ccm W., das etwas HNO_3 enthielt, + 3,5 g Py, verd. mit dem 3—4-fachen Vol. W.; glänzende, orangefarbige Prismen. — Goldgelbe Blättchen entstehen aus 3,5 g CrO_3, 12 g Py, 200 ccm W. auf Zusatz einer ebenfalls sd. Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ in 200 ccm mit HNO_3 angesäuertem W. Beide Salze sind wl. in k. u. mehr l. in h. W., zers. sich langsam unter Schwärzung zwischen 200—300°, bei stärkerer Erhitzung explodieren sie. Die Zn-Cd-Hg-Verbb. schwärzen sich im Licht, besonders das orangefarbige Hg-Salz. — *Uranverb.*, $2UO_3 \cdot 3CrO_3 \cdot 2C_5H_5N$. B. bei mehrfachem Zusatz von Py zu einer h. kons. Lsg. von 10 g Uranylnitrat + 4 g CrO_3, die HNO_3 enthält; glänzende, orangefarbige Krystalle, denen möglicherweise die Konstitution $[(UO_2 \cdot 2C_5H_5N)CrO_4{:::::}UO_2]Cr_2O_7$ zukommt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 246—60. 14/12. [3/10.] 1907. Cleckheaton. Privatlab.) MEUSSER.

Th. W. Richards u. Franz Wrede, *Die Umwandlungstemperatur des Manganchlorürs, $MnCl_2 + 4H_2O$.* In ähnlicher Weise wie früher RICHARDS und WELLS (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 465 und 56. 348; C. 1903. I. 1284 und 1906. I. 945) die Umwandlungstemperatur von Natriumsulfat u. von Natriumbromid bestimmten,

messen die Vff. die Umwandlungstemperatur für den Übergang von $MnCl_2 + 4H_2O$ in $MnCl_2 + 2H_2O$ und fl. Phase. Das reine *Manganchlorür* wird durch wiederholtes sorgfältiges Umkrystallisieren und Zentrifugieren des käuflichen Präparats dargestellt. Die Best. des Umwandlungspunktes erfolgt in einem Thermostaten, der erlaubt, den herausragenden Faden des Thermometers bis auf 0,1° auf derselben Temperatur zu erhalten wie die Schmelze. Die verwendeten Quecksilberstabthermometer wurden in der Reichsanstalt eigens genau geeicht. Als Mittel aus einer Reihe von Präzisionsmessungen ergibt sich die Umwandlungstemperatur zu 58,089°, bezogen auf die internationale Wasserstoffskala, mit einer Unsicherheit von weniger als 0,005°. Der Umwandlungspunkt des Manganchlorürs eignet sich wegen der Leichtigkeit, mit der das Salz rein dargestellt werden kann, sehr gut als *Fixpunkt für die Thermometrie*. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 313—20. 3/12. [1/8.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) BRILL.

E. Rutherford, *Die Erzeugung und der Ursprung des Radiums*. Die Konstanz des Verhältnisses von Uran zu Radium in den aktiven Mineralien macht es wahrscheinlich, daß das Uran sich allmählich in Radium umwandelt. Trotzdem konnte diese Umwandlung, also die Erzeugung des Ra aus Uran, noch nicht direkt nachgewiesen werden. Daher mußte man annehmen, daß zwischen beiden ein langsam zerfallendes Zwischenprod. besteht. BOLTWOOD hat ursprünglich geglaubt (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **22**. 537; C. **1907**. I. 616), daß das *Aktinium* dieses Zwischenprod. sei. Zur Prüfung hat der Vf. mehrere *Aktiniumpräparate* u. -lagg. verschiedener Darstellungsweise längere Zeit stehen lassen u. von Zeit zu Zeit auf ihren Radiumgehalt untersucht. Bei den meisten Präparaten konnte ein allmähliches Wachsen des Radiumgehaltes mit konstanter Geschwindigkeit nachgewiesen werden, doch wechselte die pro Jahr entstehende Menge Ra mit der Herstellungsart des Aktiniumpräparates. Es ist daher zu schließen, daß nicht das Aktinium selbst, sondern ein bei der Abtrennung des Aktiniums aus den radioaktiven Mineralien diesem in wechselnden Mengen beigemengter Stoff die Muttersubstanz des Radiums ist. Auch der „aktive Beschlag" des Aktiniums wandelt sich nicht direkt in Radium um. Ob der neue Stoff in einer genetischen Beziehung zum Uran steht, ist noch nicht sicher. (Philos. Magazine [6] **14**. 733—49. Dez. [20/9.] 1907. Manchester.) SACKUR.

George Mc Phail Smith, *Über Ammoniumamalgam. Erwiderung an Morris W. Travers*. (Vgl. TRAVERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3949; C. **1907**. II. 1777.) Vf. hebt nochmals die Punkte hervor, aus denen geschlossen werden muß, daß *Ammoniumamalgam* nicht eine Lsg. von „Ammonium" in Hg, sondern, entsprechend dem Kaliumamalgam, eine Auflsg. der Verb. $NH_4 \cdot Hg_n$ in Hg ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4893. 7/12. [11/11.] 1907. Urbana, Ill.) ALEXANDER.

George Mc Phail Smith, *Über Amalgame. Die Hydrargyride der Alkali- und alkalischen Erdmetalle*. Vf. hat früher (Amer. Chem. Journ. **37**. 506; C. **1907**. II. 206) gezeigt, daß die Beständigkeit der Hydrargyride der alkal. Erdmetalle mit dem Atomgewicht, d. h. mit der chemischen Aktivität, wächst. Bei den Alkalimetallen dagegen wächst die Stabilität in der Reihenfolge: Li, K, Na. Da Na in verschiedener Beziehung ein abweichendes Verhalten unter den Alkalimetallen zeigt, wurde die Unters. auch auf die *Amalgame von Rubidium und Caesium* ausgedehnt. Durch Elektrolyse von Lagg. der entsprechenden Chloride wurden fl. Amalgame von Na, K, Rb und Cs dargestellt. Die so erhaltenen Hg-Lagg. wurden der Einw. von Luft, W., wss. NH_3 und der Einw. äquivalenter Mengen von drei Lagg. unterworfen, von denen jede in äquimolekularen Mengen NaCl und KCl

NaCl und RbCl, sowie NaCl und CsCl enthielt. Es wurde gefunden, daß die Stabilität der Quecksilberverbb. von Kalium, Rubidium und Caesium, ebenso wie bei Ca, Sr, Ba, der entsprechenden Triade der Erdalkalimetalle, mit der chemischen Aktivität zunimmt. Unter den Alkalihydrargyriden ist das des Li das bei weitem unbeständigste. Natrium, welches das beständigste Hydrargyrid dieser Gruppe bildet, nimmt in dieser Beziehung, wie in vielen anderen, eine Ausnahmestellung ein. Bei der Einw. einer beschränkten Menge Luft in geschlossenen Gefäßen werden die verschiedenen Amalgame in ungleichem Grade oxydiert, und beim Zusatz von W. zu den oxydierten Prodd. wird in reichlicher Menge O_2 entwickelt und gleichzeitig H_2O_2 gebildet. Dies gilt jedoch nur für K, Rb und Cs. Beim Na wird weder H_2O_2, noch O_2 gebildet. Wie die meisten anderen Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe, ersetzen sich die Metalle Cs-Na und Rb-Na in wss. Lsgg. bei Ggw. von Hg gegenseitig. (Amer. Chem. Journ. **38**. 671—83. Dezember [17/5.] 1907. Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

George S. Jamieson, *Über einige Doppel- und Tripelsalze von Caesiumnitrit mit Nitriten des Silbers, der alkalischen Erden und des Bleis.* Die vorliegende Unters. wurde durch die Absicht veranlaßt, Tripelnitrite des Caesiums mit Silber und alkal. Erden darzustellen. Da von Doppelnitriten des Cs bisher nur Caesiumkobaltnitrit beschrieben worden ist (ROSENBLADT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 2531), so wurden zunächst eine Anzahl von Caesiumdoppelnitriten dargestellt. Es werden beschrieben die Doppelsalze: $CsAg(NO_2)_2$, $CsBa_2(NO_2)_5$, $Cs_2Ba(NO_2)_4 \cdot H_2O$, $Cs_2Ca(NO_2)_4 \cdot H_2O$, $CsSr(NO_2)_3 \cdot H_2O$ und $CsPb(NO_2)_3 \cdot H_2O$. Bemerkenswert ist, daß 2 Cs-Ba-Salze existieren, da Ba meist nur eine geringe Tendenz zeigt, Doppelsalze zu bilden. Von Tripelsalzen wurden erhalten: $Cs_2AgBa(NO_2)_5 \cdot 2H_2O$, $Cs_2AgSr(NO_2)_5 \cdot 2H_2O$, $Cs_2AgPb(NO_2)_5 \cdot 2H_2O$ und $K_2AgPb(NO_2)_5 \cdot 2H_2O$. Alle diese Tripelsalze sind vom gleichen Typus. Dieser Typus entspricht aber nicht dem der früher (vgl. WELLS, Amer. Chem. Journ. **30**. 144. 184; C. **1903**. II. 715. 873) beschriebenen Tripelthiocyanate. Ein Tripelcalciumsalz von bestimmter Zus. konnte nicht isoliert werden. Verss., ein Silberbarium-, sowie ein Silberstrontiumnitrit darzustellen, verliefen negativ.

Experimentelles. *Caesiumsilbernitrit*, $CsAg(NO_2)_2$, entsteht, wenn man in einer h. Lsg. von 10 Mol. $CsNO_2$ 1 Mol. $AgNO_2$ löst. Hemimorphe, hellcitronengelbe Nadeln. — *Caesiumbariumnitrit*, $CsBa_2(NO_2)_5$, wird nur erhalten, wenn die Konzentration des $CsNO_2$ 6—7 Mol. auf 10 Mol. $Ba(NO_2)_2$ beträgt. Farblose, rechtwinklige Prismen, l. in W. Wird der auf 0° abgekühlten Lsg. dieses Salzes mehr $CsNO_2$ hinzugefügt, so entsteht das Salz $Cs_2Ba(NO_2)_4 \cdot H_2O$. Seidenglänzende, haarförmige Nadeln, sll. in W. — *Caesiumsilberbariumnitrit*, $Cs_2AgBa(NO_2)_5 \cdot 2H_2O$, wurde aus konz. Lsg. von 40 g $CsNO_2$, 60 g $Ba(NO_2)_2$ u. 15 g $AgNO_2$ erhalten. Orangegelbe, prism. Nadeln, die durch k. W. zers. werden. — *Caesiumcalciumnitrit*, $Cs_2Ca(NO_2)_4 \cdot H_2O$, bildet sich aus einer Lsg., die auf 10 $CsNO_2$ 3—4 $Ca(NO_2)_2$ enthält, farblose, mkr. Prismen. Analog wurde *Caesiumstrontiumnitrit*, $CsSr(NO_2)_3 \cdot H_2O$, erhalten. — *Caesiumstrontiumsilbernitrit*, $Cs_2AgSr(NO_2)_5 \cdot 2H_2O$, krystallisiert aus einer Lsg., die auf 10 $Sr(NO_2)_2$ 5 $CsNO_2$ und so viel $AgNO_2$ enthält, wie bei gewöhnlicher Temperatur gel. bleibt. Flache, citronengelbe Prismen, die durch W. teilweise zers. werden. — *Caesiumbleinitrit*, $CsPb(NO_2)_3 \cdot H_2O$, entsteht, wenn je 5 g $CsNO_2$ u. Bleiacetat durch Erwärmen in 20 ccm W. gel. werden, oder sofort aus den Konstituenten. Hellorangefarbige Platten, die sich in k. W. unzers. lösen, die Lsg. scheidet aber beim Erwärmen etwas basisches Salz ab. — *Caesiumsilberbleinitrit*, $Cs_2AgPb(NO_2)_5 \cdot 2H_2O$, wird erhalten, wenn man 3 g Caesiumbleinitrit in 15 ccm W., die 5 g $CsNO_2$ enthalten, löst und 1 g $AgNO_2$ zusetzt. Kleine, hellgelbe, rechtwinklige Prismen. — *Kaliumsilberbleinitrit*, $K_2AgPb(NO_2)_5 \cdot 2H_2O$, bildet sich, wenn man 20 g Kaliumbleinitrit in

einer 20 g KNO_3 enthaltenden Lsg. löst u. ca. 3 g $AgNO_3$ zusetzt. Büschel gelber Nadeln. (Amer. Chem. Journ. **38**. 614—19. Nov. [Juni.] 1907. New Haven, Sheffield Scientific School). ALEXANDER.

T. Turner und **D. M. Levi**, *Das Anlassen von Kupfer, mit besonderer Berücksichtigung seiner Dilatation.* Bekanntlich kann Kupfer in einer weichen und einer harten Modifikation vorkommen; die erstere entsteht beim Gießen und Anlassen, die letztere bei mechanischer Bearbeitung. Beide Formen haben ganz verschiedene physikalische Eigenschaften. Hartes Cu geht beim Erwärmen auf 500° in die weiche Modifikation über. Der Ausdehnungskoeffizient wurde in einem eigens konstruierten Extensometer bestimmt und dessen Brauchbarkeit zuerst durch entsprechende Verss. mit weichem Eisen und Stahl bewiesen. Die zwischen 0 und 600° erhaltenen Resultate werden graphisch wiedergegeben. Bei beiden Modifikationen ist der Ausdehnungskoeffizient der gleiche und nahezu von der Temperatur unabhängig. Ein Knickpunkt der Volumentemperaturkurve trat nicht auf, so daß man schließen muß, daß die Umwandlung der harten in die weiche Modifikation im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Eisen u. Stahl nicht von einer merklichen Volumenänderung begleitet ist. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 1—12. 9/12. [27/6.*] 1907. Univ. of Birmingham.) SACKUR.

H. von Wartenberg, *Einige Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen.* Unter Verwendung der von NERNST im Prinzip angegebenen und etwas abgeänderten Apparatur (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1903**. 75—82; C. **1903**. II. 231) und mit Hilfe der von demselben Autor konstruierten Mikrowage, hat Vf. die Bestst. ausgeführt. Hervorgehoben sei, daß der Schutz der Iridiumgefäße gegen Zerstäubung durch einen Überzug von MgO und verd. $MgCl_2$-Lauge bewirkt wurde, und daß zur Messung der Volumenveränderung eine Glascapillare mit einem mit H_2SO_4 geschmierten Hg-Tropfen benutzt wurde. Um an indifferentem Argongas zu sparen, wurden mehrere Verss. hintereinander mit derselben Gasmenge und mit verschiedenen Stoffen gemacht. Diese waren in Eimerchen innerhalb einer besonderen horizontal liegenden Vorratsröhre hintereinander angeordnet und konnten durch Einw. eines Solenoids und eines Eisenstabes in die Rk.-Sphäre gebracht werden. Über die Einzelheiten des App. wird das Original einzusehen sein.

Beobachtungen. Die erhaltenen Mol.-Geww., berechnet aus den Ausschlägen des Quecksilbertropfens, sind notwendigerweise etwas zu hoch, weil in der Zeit, in der der Hg-Tropfen dem Maximalausschlag zustrebt, eine Kondensation im kälteren Teile der Birne vor sich gehen muß, und weil, wenn der Stoff nur langsam verdampft, das Maximum sich nur langsam einstellen wird, man erhält daher nur das scheinbare Mol.-Gew. Bei vielen Verss. wurde mit der Temperatur höher gegangen, bis der Ausschlag rasch erfolgte, und man über den Kp. hinaus war. Es wurden z. B. folgende Zahlen erhalten:

Stoff	Bi	Sb	S	Se	Te
$t°$ C.	2070	2070	2070	2100	2100
Mol.-Gew.	212—244	122—139	42—57	112—131	152—176

Stoff	Pb	Tl	Zn	Sn
$t°$ C.	1870	1320	1730	2130
Mol.-Gew.	210—239	224—233	69—75	(690—700)

Sn verdampft noch bei über 2130° nicht rasch genug, es hat also von 232°, dem F. an keinem 0,1 Atm. übersteigenden Dampfdruck. Al, Mg, Cu, Au ergaben bei 2130° keine Verschiebung des Hg-Index. Nur bei Mg entstand mitunter ein ge-

ringer Ausschlag. Der Kp. dieser Metalle liegt also über 2130°. Die Dissoziationswärme eines zweiatomigen Molekülls in ein einatomiges bei der S-Gruppe beträgt 90000 cal., bei der P-Gruppe 80000. Mit den untersuchten Metallen ist die Zahl der als einatomig befundenen Metalldämpfe auf 6 gestiegen, Zn, Cd, Hg, Ag, Pb, Tl mit Kpp. unter 2100°, und es ist ziemlich wahrscheinlich, daß auch die übrigen einatomig sind, weil sonst enorm hohe Bindungswärme auftreten müßten. Folgende Kpp. sind durch die Unters. gefunden worden: Tl 1280°, Pb 1580°, Sn, Au, Cu, Mg, Al> als 2200°, Ag 2050—2100°. IV. Verss. zur Darst. von Argonverbb., die auf Grund beobachteter Volumenverminderung von Mg u. Al unternommen wurden, blieben erfolglos. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 320—36. 14/12. [2/11.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

F. Krafft, *Über die Anwendung des Vakuums zum Trocknen wasserhaltiger Salze.* Von einem „Vakuum" kann man im allgemeinen nur noch dann reden, wenn die direkte Ablesbarkeit der Manometer aufgehört hat, und diese direkte Ablesung durch indirekte Methoden ersetzt werden muß, z. B. durch die Beobachtung des Kathodenlichts. Der Vf. will die Bequemlichkeit der Vakuummethoden dartun, von denen einzelne auch zu Demonstrationszwecken geeignet sind. Gemeinsam mit **A. Adolphs** untersuchte er, welchen Einfluß ein möglichst vollkommenes Vakuum auf das Krystallwasser u. auf das Konstitutionswasser der Salze ausübt. GRAHAM (LIEBIGs Ann. **13**. 144) hat zuerst in nachdrücklicher Weise auf ungleiches Verhalten des mit ein und demselben krystallisierten Salze verbundenen W. aufmerksam macht. Im Vakuum ist dieser Unterschied kein ganz vollkommener u. wesentlicher, tritt jedoch noch so deutlich hervor, daß er sehr häufig berücksichtigt werden muß und für praktische Zwecke benutzt werden kann: denn „Halbydratwasser" entweicht im Vakuum äußerst langsam, aber es entweicht schließlich auch. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Schwefelsäure eine im Vakuum des Kathodenlichts rasch verdampfende Substanz ist und daher über sie gestellte Salze alsbald angreift; auch läßt sich über H_2SO_4 in dauernd geschlossenen Räumen ein sehr weitgehendes Vakuum nicht herstellen.

Der Vf. beschreibt einen zum Trocknen oder Entwässern bei gewöhnlicher Temperatur dienenden *Vakuumexsiccator* u. dann das Verhalten einzelner Salze. — *Zinkvitriol*, $ZnSO_4 + 7H_2O$, verlor 6 Moleküle W. nach 15stündigem Stehen (über Nacht) bei Sommertemperatur, 7 Moleküle beim Erhitzen im Vakuum auf 210°. — *Magnesiumsulfat*, $MgSO_4 + 7H_2O$, verlor, äußerst fein gepulvert, bei Sommertemperatur im Exsiccator in ca. 15 Stunden $6H_2O$, über $7H_2O$ bei zweistündigem Erhitzen auf 230°. — *Eisenvitriol*, $FeSO_4 + 7H_2O$, verlor nach 45stündigem Stehen über P_2O_5 im Vakuum des Kathodenlichts nahezu 6 Mol. H_2O, beim Erhitzen in einer evakuierten Quarzglasröhre auf 280° $7H_2O$. — *Nickelsulfat* und *Kobaltsulfat* halten ihr siebentes Wassermolekül ungefähr ebenso fest. — *Kupfervitriol*, $CuSO_4 + 5H_2O$, verlor nach 60stündigem Stehen über H_2SO_4 in möglichst evakuiertem Exsiccator genau $4H_2O$, rasch $5H_2O$ beim Erhitzen auf ca. 250° im Vakuum. — *Gips*, $CaSO_4 + 2H_2O$, gab nach 15stündigem Stehen im Vakuum über BaO kaum Wahrnehmbares ab, bei 2stündigem Erhitzen auf 100° $1\frac{1}{2}H_2O$, nach 2stündigem Erhitzen auf 150° stieg die Gewichtsabnahme auf $2H_2O$. — Beschleunigung des Wasseraustritts im Vakuum tritt auch ein beim *Kalialaun*, $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, eine rasche Entfernung des ganzen Wassergehalts im Vakuum erfordert, wie bei gewöhnlichem Druck, Erhitzen auf ca. 250°. — Halb- bis ganztägiges Verweilen im Vakuumexsiccator über BaO genügt zum raschen und vollständigen *Trocknen* und zur *Krystallwasserbest.* der meisten nur krystallwasserhaltigen Salze, beispielsweise von Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Manganammoniumsulfat, Strontiumchlorid, Cuprichlorid, Natriumphosphat, Natriumacetat, Bleiacetat, Zinklactat. Das Trocknen im Vakuum

erfordert nicht mehr Arbeitsaufwand, als die Benutzung von Trockenschränken für erhöhte Temperatur. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4770—74. 7/12. [23/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von F. KRAFFT.) BLOCH.

F. Damm und F. Krafft, *Über Autoreduktion einiger Metalloxyde im Vakuum des Kathodenlichts und über die Flüchtigkeit der entsprechenden Sulfide.* In evakuierten Gefäßen ist das Verhalten flüchtiger Substanzen oft ein anderes als in der Luft. So zerfällt *Cadmiumoxyd*, analog dem HgO, im Vakuum bei etwa 1000° (Temperatur der das evakuierte Gefäß aus Porzellan oder geschmolzenem Quarz umgebenden Luft) in O und in Cd, welches sich an den kälteren Teilen spiegelnd absetzt. Auffallend leichte Abgabe der (unedlen!) Metalle (Autoreduktion) zeigen auch PbO, Bi_2O_3 u. Sb_4O_6, besonders in Röhren aus Quarzglas, die von den Dämpfen des Pb oder PbO stark angegriffen werden, *Bleioxyd*, wenn es im Quarzglasrohr mit dem HERAEUSschen elektrischen Ofen 2 Stunden auf 800° erhitzt wird, *Wismutoxyd*, wenn es mehrere Stunden auf 650° erhitzt wird; rascher bei 750°, doch trat bei allen Verss. auch Verflüchtigung von Bi_2O_3 auf. *Antimonoxyd* ist bei etwa 700° im Vakuum flüchtig, bei über 1050° ist die Autoreduktion eine weitgehende, wenn nicht vollständige. — Vielleicht beruhen diese Selbstreduktionen unedler Metalloxyde, z. B. von Sb_4O_6, darauf, daß Sb_4O_6 sich intermediär höher oxydiert und dabei gleichzeitig teilweise reduziert wird, z. B. $4Sb_4O_6 = 3Sb_4O_8 + 4Sb$, worauf das höhere Oxyd in äußerst verd. Zustande unter Rückbildung des niederen Oxyds wieder O an die Pumpe abgibt, u. so könnte sich das Oxyd schließlich vollständig reduzieren.

Leichter flüchtig als *die Oxyde* und beim Erhitzen beständiger als dieselben sind die *Sulfide* (L. **Merz**). Die *Sublimationstemperatur* des *Zinnobers im Vakuum* liegt bei 400°; *Cadmiumsulfid* verflüchtigt sich rasch bei 770—780°, *Bleisulfid* oberhalb 600°, *Wismuttrisulfid* unters. bei 740°, *Antimontrisulfid* rasch bei 530°, *Arsentrisulfid* ziemlich rasch schon bei 230°. Diese beträchtlichen Unterschiede der Flüchtigkeit im Vakuum gestatten wie bei organischen Verbb. mit großen Siedepunktsdifferenzen beispielsweise Arsentrisulfid von Antimontrisulfid, dieses letztere von Wismuttrisulfid oder *Mercurisulfid* von Bleisulfid annähernd quantitativ *zu trennen*, wozu der elektrische Ofen vorzüglich geeignet ist. Weiter lassen sich mittels dieses Verf. auch Gemische von *Schwefel, Selen u. Tellur trennen*. Andere Sulfide sind schwerer flüchtig und nicht destillierbar ohne Zers. *Cuprisulfid* gibt bei 400°, *Zinndisulfid* schon bei 250° die Hälfte des S glatt ab und gehen in die verhältnismäßig beständigen Sulfüre über. *Silbersulfid* zerfällt bereits bei tiefer Temperatur in Ag u. S, rasch bei 810°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4775—78. 7/12. [23/11.] 1907. Heidelberg. Lab. v. F. KRAFFT.) BLOCH.

G. K. Burgess, *Schmelzpunkte der Elemente der Eisengruppe nach einer neuen Strahlungsmethode.* Auf einen Pt-Streifen, der elektrisch geheizt wird u. von einer H_2-Atmosphäre umgeben ist, bringt man eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz, ca. 0,001 mg in Pulverform, u. beobachtet durch ein Mikroskop das Eintreten des Schmelzens, während ein zweiter Beobachter mit dem optischen Pyrometer die Temperatur messend verfolgt. Als Näherungswerte wurden folgende FF. ermittelt: für 99,95%ig. *Eisen* 1505°, für 98—99%ig. *Chrom* 1489°, für 99,95%ig. *Kobalt* 1464°, für 99,95%ig. *Nickel* 1435°, für 98—99%ig. *Mangan* 1207°. Man kann bei dieser Art der F.-Best. der Metalle auch ihre Oxyde verwenden, weil sie in der H_2-Atmosphäre reduziert werden. (Bulletin of the Bureau of Standards **3**. 345—55. 28/11. 1907. [14/12. 1906.] Washington.) LEIMBACH.

C. W. Waidner und G. K. Burgess, *Ausstrahlung und Schmelzpunkte von*

Palladium und Platin haben Vff. einer eingehenden Unters. nach verschiedenen Methoden unterworfen. Hier kann nur auf das Original verwiesen u. das Resultat der F.-Beatst. mitgeteilt werden. *Platin* F. 1745°. *Palladium* F. 1540°. (Bulletin of the Bureau of Standards **3**. 163—208. 28/11. [4/3.] 1907. Washington. Sep. vom Vf.)
LEIMBACH.

Azariah T. Lincoln, David Klein und **Paul E. Howe**, *Die elektrolytische Korrosion von Messingsorten.* Ähnlich wie CURRY (Journ. of Physical Chem. 10. 474; C. **1906**. II. 1041) die elektrolytische Korrosion von Bronzen bestimmt hat, untersuchen Vff. die Korrosion von Messingsorten durch Elektrolyse von Salzlsgg. mit den Messingproben als Anode u. Platindraht als Kathode. Es werden Messingproben, die 93,6, 86,6, 76,3, 73,4, 66,5, 60,3, 56,8, 51,3, 47,6, 22,6, 10,5 u. 3,1% Cu enthalten, hergestellt und bei 400° durch zwei Wochen hindurch ausgeglüht, um sicher zu sein, daß die bei dieser Temperatur stabilen Formen vorliegen. Diese Messingsorten stellen alle verschiedenen, bei 400° stabilen festen Lsgg. dar, mit Ausnahme der γ-Phase (cf. das Diagramm der Cu-Zn-Legierungen nach SHEPHERD, Journ. of Physical Chem. **8**. 421; C. **1905**. I. 428), welche zu bröcklige Legierungen gibt. Es werden folgende Salze in 1-n. Lsgg. als Elektrolyte verwendet: *Natriumchlorid*, *Natriumsulfat*, *Natriumnitrat*, *Natriumacetat*, *Natriumcarbonat*, *Ammoniumnitrat* und *Ammoniumoxalat*. Die verbrauchte elektrische Energie wird gemessen, die Anode vor und nach dem Vers. gewogen u. von dem durch die Korrosion erhaltenen Nd. der Cu-Gehalt bestimmt.

Die Resultate sind in einer großen Anzahl von Tabellen und Diagrammen des Originals zusammengestellt. Im allgemeinen ergibt sich folgendes: Bei der elektrolytischen Korrosion aller Messingsorten, die über 50% Cu enthalten, das ist der α-, α- + β- oder β-Sorten, entstehen Korrosionsprodd. von ungefähr derselben Zus. wie die verwendeten Messinganoden. Die Ggw. von γ-Krystallen bewirkt eine beträchtliche Abnahme in dem Betrag der Korrosion, während die Korrosionsprodd. von geringem Cu-Gehalt, also von γ- + ε- und ε- + η-Messingsorten aus praktisch reinem Zn bestehen. In NaCl-Lsgg. entsteht als Korrosionsprodukt ein lichtgrüner, flockiger Nd., der beim Stehen dunkelgelb wird. Der Betrag der Korrosion nimmt hier mit steigendem Cu-Gehalt des Messings ab (Messinggegenstände im Meerwasser!). In Natriumsulfatlsg. ist der Betrag der Korrosion praktisch für alle untersuchten Messingproben derselbe; in allen anderen Lsgg. hingegen wird das Messing um so mehr korrodiert, je weniger Cu es enthält.

Verss., Messingsorten in diesen Lsgg. rein chemisch zu korrodieren, um festzustellen, ob die rein chemische Korrosion nur langsamer, sonst aber in gleicher Weise verläuft, wie die elektrolytische, ergeben nur unsichere Resultate. — Wahrscheinlich superponieren sich bei der Korrosion eine ganze Reihe von Effekten; ein großer Betrag der Korrosion ist sicher darauf zurückzuführen, daß Krystalle durch das Herauslösen des sie umgebenden Materials gelockert werden und zu Boden fallen.

Anhangsweise werden analoge elektrolytische Korrosionsverss. mit Legierungen, die neben Cu und Zn noch 0,7—1% Sn enthalten, angestellt. Die Resultate sind im allgemeinen dieselben wie bei den Messingsorten. (Journ. of Physical Chem. **11**. 501—36. Oktober. [Mai.] 1907. Illinois. Univ.) BRILL.

Organische Chemie.

C. Graebe, *Die Entwicklung der organischen Chemie in den letzten 40 Jahren.* Zusammenfassender Vortrag in der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft

über die wichtigsten Fortschritte in den letzten 40 Jahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4638—44. 7/12. [11/11*.] 1907.) BLOCH.

F. Krafft, *Über fraktionierte Destillation der höheren Normalparaffine aus Braunkohle im Vakuum des Kathodenlichts.* Unter Berücksichtigung seiner Unterss. über die Normalparaffine C_nH_{2n+2} (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 1687; **21**. 2256; C. **88**. 1154; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1323; C. **96**. II. 9) u. über die Vakuumdest. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1629, **38**. 242; C. **99**. II. 169; **1905**. I. 493) hat der Vf. ein *sächsisches Hartparaffin aus Braunkohlen* durch fraktionierte Dest. in seine Komponenten zerlegt. Zur Fraktionierung dienten Kolben von 300, 150 und 75 ccm Inhalt mit sehr weitem Ansatz. Die Steighöhe vom Boden des größeren Gefäßes bis zum Abflußrohr betrug 110 mm, die der beiden anderen 65 mm. In dem Hals der beiden Kolben wurden die Thermometer so an die eingeschliffenen, mit einem Haken versehenen Stöpsel gehängt, daß ihre Quecksilbergefäße gerade in die Kugel eintauchen. Als Vorlage diente ein sehr genau zentriertes, um eine schräge Achse drehbares System von 5—8 säbelförmigen Vorlagen. Weitere Einzelheiten der Apparatur sind im Original einzusehen. — Das Braunkohlenparaffin, das bei Zimmertemperatur zu erweichen begann, bei ca. 80° vollständig schm. und nach dem Schm. D. 0,7807 zeigte, wurde durch Dest. im Vakuum des Kathodenlichts zunächst in 5 Fraktionen (bis 170°, bis 200°, bis 230°, bis 260°, oberhalb 260°) zerlegt. Aus ihnen wurden durch systematisches, dreimaliges Fraktionieren 18 Fraktionen gewonnen, deren Siedepunkte Neigung zeigten, stationär zu werden; dazu kam ein wesentlich flüchtigerer Vorlauf und ein beträchtlicher, höher und teilweise selbst im Vakuum nicht unters. sd. Rückstand, der die Zus. sehr hochmolekularer Paraffine hatte. Bei der fünften Fraktionierungsreihe wurden in 18 Fraktionen (entsprechend den Fraktionen 170—260° der ersten Reihe) Paraffinpräparate erhalten, deren jedes den Eindruck eines sehr annähernd reinen chemischen Individuums machte. In der folgenden Tabelle sind die so isolierten Paraffine mit F., Kp. und D. zusammengestellt und für die einzelnen analysenreinen Fraktionen Formel und Namen einem Vergleich mit den synthetischen Normalparaffinen entnommen:

		Kp_0. °	F. °	D. eben fl.
$C_{19}H_{40}$	Nonadecan	109	31,8—32	—
$C_{20}H_{42}$	Eikosan	117,5	36,3—36,6	0,7775
$C_{21}H_{44}$	Heneikosan	125,5	39,9—40,2	0,7778
$C_{22}H_{46}$	Dokosan	130,5	44 —44,5	0,7776
$C_{23}H_{48}$	Trikosan	138	47,2—47,5	0,7799
$C_{24}H_{50}$	Tetrakosan	145,5	50,7—51,3	0,7781
$C_{25}H_{52}$	Pentakosan	152,5	53,8—54	0,7785
$C_{26}H_{54}$	Hexakosan	160	56,8—57	0,7787
$C_{27}H_{56}$	Heptakosan	167	ca. 59,4	0,7789
$C_{28}H_{58}$	Octakosan	173,5	ca. 61,6	0,7792
$C_{29}H_{60}$	Nonakosan	179	63,6—64,1	0,7797
$C_{30}H_{62}$	Triakontan	186	65,6	0,7797
$C_{31}H_{64}$	Hentriakontan	193,5	68,4	0,7799
$C_{32}H_{66}$	Dotriakontan	201	69,8	0,7798
$C_{33}H_{68}$	Tritriakontan	208	71,8	0,7801
$C_{34}H_{70}$	Tetratriakontan	215	ca. 73	0,7806
$C_{35}H_{72}$	Pentatriakontan	222	ca. 74	0,7813
$C_{36}H_{74}$	Hexatriakontan	ca. 230	ca. 76	0,7819

Für die KW-stoffe $C_{21}H_{44}$—$C_{35}H_{72}$ wurde die Zus. durch Molekulargewichtsbestst. in Bzl. bestätigt. — Aus dem oben erwähnten Rückstand wurden durch

Fraktionieren weitere drei Fraktionen: 250—260°, 260—275° u. 275—290° erhalten, deren jede noch 2—3 Homologe enthalten dürfte. — Der im Vakuum gegen 300° sd. Rückstand schm. nach dem Umkrystallisieren aus Isobutylalkohol bei 85—93°, so daß die Zahl der Kohlenstoffatome des höchsten Homologen 48—50 betragen dürfte. — In dem oben erwähnten Vorlauf waren geringe Mengen $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$ und Spuren von Olefinen vorhanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4779—84. 9/12. [23/11.] 1907. Heidelberg. Lab. d. Prof. KRAFFT.) SCHMIDT.

Ernst Cuno, *Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser.* Die Zus. der Schichten, welche sich bei Zusatz von Kaliumcarbonat oder Mangansulfat zu Wasser-Alkoholgemischen bilden, wird pyknometrisch und mittels Leitvermögensbestimmung untersucht. Die Resultate werden graphisch dargestellt (Mengen Sals u. A. auf 100 g W. sind die Ordinaten). Die Temperatur hat auf den Eintritt der Schichtenbildung und auf die Zus. der Schichten nur wenig Einfluß. Die kritische Lsg. hat bei K_2CO_3 von 25—60° die gleiche Zus. K_2CO_3 löst sich noch, wenn bereits Schichtenbildung eingetreten ist; bei $MnSO_4$ erhält man nur dann Schichtenbildung, wenn man zu der wss. Lsg. A. fügt. Sind A, W und S die in 100 ccm Lsg. enthaltenen Mengen A., W. u. Sals, so ist für mittleren Alkoholgehalt sowohl $W : \sqrt[3]{S}$ (BODLÄNDER) wie $\frac{(S + A)W}{S + A + W}$ (HERZ und KNOCH) ziemlich gut konstant.

Das Maximum der spezifischen Leitfähigkeit, das bei Lsgg. von $MnSO_4$ oder K_2CO_3 in reinem W. auftritt, verschiebt sich mit steigendem Gehalt an A. zu Lsgg. mit sinkendem Salzgehalt. Mit wachsendem Alkoholgehalt bei gleichem Salzgehalt nimmt das Leitvermögen rasch ab. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 735—38. 15/12. [29/11.*] 1907. Erlangen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Denis, *Über das Verhalten verschiedener Aldehyde, Ketone und Alkohole gegen oxydierende Agensien.* I. Verhalten von Äthylalkohol, Äthyläther u. Acetaldehyd gegen Permanganat allein und bei Ggw. kaustischer Alkalien. Bisher wurde allgemein angenommen, daß ein primärer Alkohol oder der entsprechende Äther bei Einw. oxydierender Agenzien quantitativ unter intermediärer B. des Aldehyds in die entsprechende Fettsäure übergeht. Vf. fand, daß *Äthylalkohol*, *Äthyläther* und *Acetaldehyd* bei der Oxydation mit überschüssigem n. $KMnO_4$ in k. wss. Lsg. als einziges Reaktionsprod. *Essigsäure* geben. Ist aber KOH im Überschuß zugegen, so ist zwar Essigsäure noch immer das Hauptprod. der Rk., daneben werden aber in mit der Konzentration des Alkalis steigender Menge Kohlen- u. Oxalsäure gebildet. Die B. der beiden letzteren SS. ist nicht auf weitere Oxydation ursprünglich gebildeter Essigsäure zurückzuführen, da Essigsäure bei Ggw. von viel KOH durch überschüssiges $KMnO_4$ auch bei 100° nicht verändert wird. Die B. steigender Mengen CO_2 u. Oxalsäure ist vielmehr auf die folgenden Ursachen zurückzuführen: Acetaldehyd, der in allen Fällen das erste Oxydationsprod. des Äthylalkohols u. Äthers ist, gibt bei der Oxydation mit wss. $KMnO_4$ auch dann ausschließlich Essigsäure, wenn entsprechend der Gleichung:

$$KOMnO_3 + 3H = KOH + MnO_2 + H_2O$$

eine kleine Menge KOH gebildet worden ist. Wie MC LEOD (Amer. Chem. Journ. **37**. 25; C. **1907**. I. 705) gezeigt hat, sind in einer wss. Lsg. von Acetaldehyd, sobald die Konzentration des Alkalis eine gewisse Grenze überschritten hat (0,1%) Moleküle von *Vinylalkohol* vorhanden, u. zwar in mit der Konzentration des Alkalis steigender Menge. Der gebildete Vinylalkohol wird durch das vorhandene Permanganat sofort zu einer Diose (Glykolylaldehyd) oxydiert. Glykolylaldehyd dissoziiert nach NEF (LIEBIGs Ann. **335**. 274; C. **1904**. II. 1199) in zweierlei Weise:

a) $CH_2OH \cdot CHO \rightleftharpoons >CHOH + CH_2O$
b) $CH_2OH \cdot CHO \rightleftharpoons >CH \cdot CHO + H_2O$

und wird deshalb zum Teil (a) unter intermediärer B. von 2 Mol. Ameisensäure zu CO_2 und zum Teil (b) zu Oxalsäure oxydiert.

II. Verhalten von Aceton etc. gegen Permanganat. Ganz analoge Resultate wie beim Äthylalkohol u. Äthyläther wurden beim Aceton erhalten. Eine wss. Lsg. von Aceton enthält folgende Moleküle im dynamischen Gleichgewicht:

$$CH_3COCH_3 \rightleftharpoons CH_2COH + >CH_2.$$

Sie gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler oder saurer Lsg. äquimolekulare Mengen Essigsäure u. CO_2 und kann demnach keine Spur von β-Oxypropylenmolekülen (Isoaceton) enthalten. Sowie aber eine bestimmte, sehr kleine Menge KOH zugesetzt wird, läßt sich die Ggw. von Isoacetonmolekülen nachweisen, und zwar 1. durch Umwandlung in Quecksilber-β-oxypropylen, $[CH_3C(=CH_2)O]_2Hg$, 2. durch Überführung in Diacetonalkohol, $(CH_3)_2COH \cdot CH_2COCH_3$, und 3. durch die fast quantitative Oxydation der Isoacetonmoleküle in äquimolekulare Mengen CO_2 und Oxalsäure. Im letzteren Falle wird intermediär Trioxypropan, $CH_2C(OH)_2CH_2OH$, gebildet.

Im Gegensatz zum Äthylalkohol u. Aceton enthält eine wss. Lsg. der *Essigsäure* auch bei Gegenwart eines großen Überschusses von KOH keine Spur von Isoessigsäuremolekülen $[CH_2 = C(OH)_2]$, da Essigsäure durch Permanganat nicht weiter oxydiert werden kann. Dieses abweichende Verhalten der Essigsäure macht es erklärlich, warum Kondensationsrkk. mit Ketonen u. Aldehyden bei Ggw. einer Spur Alkali mit so außerordentlicher Leichtigkeit, mit Essigester dagegen bedeutend schwieriger verlaufen. Die B. eines Olefinderivates (Vinylalkohol etc.) ist bei allen diesen Kondensationen, wie NEF (LIEBIGs Ann. **298**. 315; C. **98**. I. 181) gezeigt hat, unbedingt erforderlich. Es muß jedoch jetzt angenommen werden, daß nicht das Vinylalkoholderivat Keton, Aldehyd oder Essigester absorbiert, sondern daß umgekehrt das dissoziierte Vinylalkoholderivat durch Carbonyladdition von letzteren Substanzen aufgenommen wird unter Umlagerung des Anions (vgl. NEF, Amer. Chem. Journ. **37**. 296, Fußnote).

Einw. wss. Lsg. von *Acetol* enthält folgende Moleküle in dynamischem Gleichgewicht (vgl. NEF, LIEBIGs Ann. **335**. 275; C. **1904**. II. 1284):

$$\underset{(A)}{CH_3CH{=}O} + >CHOH \rightleftharpoons \underset{\text{Acetol}}{CH_3CO \cdot CH_2OH} \rightleftharpoons \underset{(B)}{CH_3CO \cdot CH} + H_2O$$

und bei Ggw. von Alkali die Enolmoleküle:

$$\underset{(A)}{CH_2(OH)C<} + >CHOH \rightleftharpoons \underset{\text{Enolform des Acetols}}{CH_2(OH)C{=}CHOH} \rightleftharpoons \underset{(B)}{CH_2(OH)C{=}C<} + H_2O.$$

Nach den Verss. des Vfs. entstehen bei der Oxydation mit Permanganat bei Abwesenheit von Alkali äquimolekulare Mengen Essigsäure und CO_2, aber keine Spur Oxalsäure. Bei Ggw. von kaust. Alkali wird Oxalsäure in mit der Konzentration des Alkalis steigender Menge gebildet, so daß schließlich fast keine Essigsäure mehr gebildet wird. Hieraus geht hervor, daß im ersteren Falle die ungesättigten Moleküle (A) oxydiert werden, im letzteren Falle dagegen vorwiegend die ungesättigten Moleküle (B) unter intermediärer Bildung von *Methylglyoxal*, CH_3COCHO. Um zu ermitteln, welche Stadien die Oxydation des Methylglyoxals zu Oxalsäure und CO_2 durchläuft, hat Verfasser entsprechende Versuche mit *Brenzweinsäure*, *Milch-* und *Mesoxalsäure* ausgeführt. Diese Versuche zeigen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen Brenzwein-, Oxybrenzwein- u. Mesoxalsäure aufeinander fol-

gende Zwischenprodd. bei der Umwandlung des Methylglyoxals in Oxalsäure und CO_2 sind. Zweifelhaft bleibt nur, ob Brenzweinsäure durch direkte Oxydation der Aldehydgruppe oder aus intermediär gebildeter racem. Milchsäure durch Benzilumlagerung entsteht, oder ob beide Rkk. nebeneinander verlaufen.

III. Über das Verhalten von Acetol und Methylglyoxal gegen verschiedene oxydierende Agenzien. *Acetol* wird bei der Einw. von Silberoxyd allein oder bei Ggw. von KOH quantitativ in äquimol. Mengen Essig- und Ameisensäure übergeführt. Es werden demnach nur die nach (A) dissoziierten Moleküle (siehe oben) oxydiert. Besondere Verss. mit wss. Ameisensäure und Ag_2O zeigten, daß auch bei langem Stehen in der Kälte keine Spur CO_2 gebildet wird. Vollkommen abweichend hiervon ist das Verhalten des Acetols gegen Quecksilberoxyd. Eine wss. Lsg. von Acetol bleibt bei wochenlangem Stehen und auch bei längerem Erhitzen mit einer Emulsion von frisch gefälltem u. sorgfältig gewaschenem Quecksilberoxyd auf 100—120° vollkommen unverändert. Sobald aber eine Spur Alkali zugesetzt wird, wird das Oxyd auch in der Kälte sofort reduziert und neben kleinen Mengen Ameisen- u. Essigsäure wird als Hauptprod. rac. *Milchsäure* gebildet. CO_2 konnte auch nicht spurenweise nachgewiesen werden. Hieraus geht hervor, daß durch das Quecksilberoxyd in alkal. Lsg. nur die nach (B) (siehe oben) dissoziierten Moleküle des Acetols oxydiert werden, u. daß als primäres Oxydationsprod. Methylglyoxal gebildet wird, das sofort in racem. Milchsäure umgelagert wird. Die der Gleichung:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHO \rightleftharpoons CH_3\underset{|}{C}H\cdot\underset{|}{O} + >C{=}O \longrightarrow CH_3\underset{\underset{CO}{|}}{C}H\cdot O + H_2O \longrightarrow CH_3\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}H\cdot OH$$

entsprechende Umlagerung des Methylglyoxals verläuft so schnell, daß eine Oxydation der Dissoziationsprodd. zu Acetaldehyd u. CO_2 nicht eintreten kann.

Methylgloxal, CH_3COCHO (vgl. HARRIES u. TÜRK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1630; C. **1905**. I. 1529), kann leicht aus Acetol und Kupferacetat in folgender Weise erhalten werden: 162 g sehr fein gepulvertes Kupferacetat werden mit einer Lsg. von 30 g Acetol in 220 ccm W. 3—4 Wochen lang unter häufigerem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wird von gebildeten Cu_2O abfiltriert u. aus dem Filtrate W. und Essigsäure soweit als möglich durch Dest. bei 11 mm Druck aus einem auf 35—40° erwärmten Bade entfernt. Es hinterbleibt eine halbfeste M., aus der durch Ä. eine bewegliche, stark riechende, grüne Fl. extrahiert wird. Diese Fl. enthält noch viel Essigsäure, die am besten dadurch beseitigt wird, daß die Fl. in dem gleichen Volumen W. gelöst und mit kleinen Mengen $CaCO_3$ behandelt wird. Nach 24-stdg. Stehen wird dann das W. durch Dest. im Vakuum wie vorher entfernt. Man erhält als Rückstand polymeres Methylglyoxal als gelbe, in W. sll. amorphe M. Da sie alle Rkk. des Methylglyoxals gibt, wurde nicht versucht, sie in die monomolekulare Form (vergl. HARRIES u. TEMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 165; C. **1907**. I. 628) überzuführen. Eine wss. Lsg. des polymeren Methylglyoxals ist gegen Lackmus neutral, reduziert aber FEHLINGsche Lsg. in der Kälte. Beim Erhitzen auf 100° wird sie langsam und unvollständig in Milchsäure umgewandelt.

Mesoxalsäure, $CO(CO_2H)_2$ (vgl. CURTIUS, Amer. Chem. Journ. **35**. 480; C. **1906**. II. 320) wird beim Erhitzen in konz. wss. Lsg. auf 100° langsam aber quantitativ in CO_2 und Glyoxylsäure übergeführt, eine Rk., die der Umwandlung von Malonsäure in CO_2 u. Essigsäure vollkommen entspricht. Glyoxylsäure wurde durch Darst des *Phenylhydrazons* ($C_8H_8O_2N_2$, gelbe Nadeln, aus 70%ig. A., F. 144°) identifiziert. Aus dem Verhalten der Mesoxalsäure gegen alkal. Permanganat geht hervor, daß diese S. entsprechend der Gleichung: $CO(CO_2H)_2 \rightleftharpoons >C{=}O + (CO_2H)_2$ dissoziiert

t. Demnach müßte sie durch kaust. Alkalien quantitativ in äquimolekulare Mengen eisen- und Oxalsäure übergeführt werden können. Dies ist tatsächlich der Fall, ch geht die Umwandlung erst bei 150° schnell vor sich.

1,2-Diketobuttersäureäthylester, $CH_3COCOCO_2C_2H_5$ (vgl. BOUVEAULT, Bull. Soc. im. Paris [3] **33**. 475; C. **1905**. I. 1591) wird in bester Ausbeute durch Einw. n trockenem Salpetrigsäuregas (aus As_2O_3 und konz. HNO_3) auf eine äth. Lsg. n Isonitrosoacetessigester erhalten. Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht. Als 1,2-Dirbonylverb. erleidet der Ester leicht Benzilumlagerung. Schon durch sehr verd. ida- oder Alkalihydroxydlsgg. wird er in der Kälte schnell und quantitativ in *thyltartronsäure* (*Isoäpfelsäure*), $CH_3C(OH)(CO_2H)_2$, übergeführt. Wss. Lsgg. der thyltartronsäure können tagelang auf 65° erhitzt werden, ohne daß Zers. eintritt, i 100° werden sie dagegen schnell unter CO_2-Abspaltung in racem. Milchsäure ergeführt. Eine konz. wss. Lsg. des Diketobuttersäureesters spaltet dagegen schon im Erhitzen auf 63—65° langsam CO_2 ab. In der Lsg. läßt sich dann Methylyoxal, Milch- u. Oxalsäure nachweisen. Die B. von Isoäpfelsäure durch Benzilmlagerung des Diketobuttersäureesters bei Ggw. von Alkali findet auch statt, wenn leichzeitig Silber- oder Quecksilberoxyd zugegen ist (vergl. dagegen das Verhalten des Benzoylformaldehyds, EVANS, Amer. Chem. Journ. **35**. 115; C. **1906**. I. 1092). Es tritt dann aber noch eine andere Rk. auf, die besonders bei Ggw. von Ag_2O die vorherrschende ist und die B. äquimolekularer Mengen Essig- und Oxalsäure veranlaßt. Hieraus geht hervor, daß Diketobuttersäureester zum Teil entsprechend der Gleichung: $CH_3COCOCO_2C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3COCO_2C_2H_5 + >C{=}O$ dissoziiert ist, wodurch die Benzilumlagerung veranlaßt wird. Zum Teil ist das Hydrat des Esters aber auch entsprechend der Gleichung:

$$CH_3C(OH)_2\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3COOH + HCO\cdot COOC_2H_5 \text{ oder}$$
$$CH_3\cdot CO\cdot C(OH)_2CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3CHO + COOH\cdot COOC_2H_5$$

dissoziiert. (Amer. Chem. Journ. **38**. 561—94. Nov. 1907. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

Otto Porges und **Ernst Neubauer**, *Über die Kolloidreaktionen wässeriger Lecithin- und Cholesterinsuspensionen*. Um einen Einblick in das Verhalten der Lipoide bei biochemischen Prozessen zu erhalten, stellten Vff. Verss. über die Ausflockung wss. Lecithin- u. Cholesterinsuspensionen durch Salze an. — Die Alkalisalze fällen die Lecithinsuspensionen in mittleren Konzentrationen in einer engumgrenzten Fällungszone, wobei die Breite der Fällungszone u. der Schwellenwert derselben Reihenfolge der Anionen entspricht, wie die von HOFMEISTER und PAULI gefundene Reihe für die Eiweißfällung (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 225; C. **1903**. I. 40). (Fl>SO_4>Ac.>Cl>NO_3>Br>J>CNS). Bei den endständigen Salzen dieser Reihe, den Jod- u. Rhodansalzen, tritt überhaupt keine Fällung auf. Ein großer Überschuß an Salz hat ebenfalls keine fällende, sondern sogar eine aufhellende Wrkg. auf Lecithinsuspensionen, was besonders bei höheren Konzentrationen der Bromide, Jodide und Rhodanide auftritt. Die Kationen K, Na, NH_4 unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit nicht wesentlich voneinander. — Die Salze der Erdalkalien fällen die Lecithinsuspension in zwei getrennten Fällungszonen; das Mg schließt sich dabei, im Gegensatz zu seinem Verhalten bei der Eiweißfällung, den übrigen Erdalkalien an. Die zunehmende Fällung erfolgt in der Reihe Mg<Ca<Sr<Ba. Die Schwermetallsalze fällen bis auf einzelne Ausnahmen in zwei getrennten Fällungszonen. Nur die Hg-Salze fällen in keiner Konzentration.

Die Cholesterinsuspension zeigt die gleichen Fällungsverhältnisse mit Salzen wie die gewöhnlichen Suspensionskolloide. Nur Hg-Salze wirken auch hier

nicht fällend. SS. fällen Lecithinsuspensionen in einer oder zwei Fällungszonen, Cholesterin von einer bestimmten Konzentration ab in ununterbrochener Fällungsreihe. Alkalien fällen nicht. Nichtelektrolyte fällen weder Lecithin-, noch Cholesterinsuspensionen, Harnstoff wirkt auf Lecithinsuspensionen aufhellend. Die Suspensionen beider Körper reagieren mit zahlreichen Kolloidlsgg., was durch Fällungserscheinungen oder Nachweis der Kolloidschutzwirkung ermittelt werden konnte; sie bilden mit Eiweiß Kolloidverbb. Cholesterinsuspensionen werden durch neutrales Serum ausgeflockt.

Viele der von den Vff. beobachteten Erscheinungen scheinen eine Beziehung zu der hämolytischen Wrkg. zu besitzen. (Wien. klin. Wchschr. **20**. 1285—86. 17/10. 1907. Wien. I. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Norman Thomas Mortimer Wilsmore, *Keten*. (Zum Teil unter Mitwirkung von **A. W. Stewart**.) Unter dem Einfluß eines *Hitzdrahtes* (vgl. LÖB, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 504; C. **1904**. II. 762) oder eines *Flammenbogens* zwischen Kohle- oder Metallelektroden, welche in *Essigester*, *Aceton* und besonders in *Essigsäureanhydrid* zur Einw. gebracht werden, entweicht aus diesen Fll. ein Gas von der Zus. C_2H_2O, das als einfachstes Glied der Ketene (STAUDINGER, LIEBIGs Ann. **356**. 51; C. **1907**. II. 1700) anzusehen ist. Nach dem Passieren eines kräftig wirkenden Rückflußkühlers leitet man das Gas durch ein mit fester Kohlensäure und Aceton gekühltes Gefäß u. kondensiert es dann bei ca. —100°. Es ist durch fraktionierte Dest. nicht völlig von CO_2, Acetylen u. anderen KW-stoffen zu befreien. Die gasanalytische Unters. durch Verpuffen mit Sauerstoff u. die Gasdichte weisen auf die Formel C_2H_2O = $CH_2 : CO$ oder $CH \equiv C \cdot OH$. — Die Verb. ist sehr reaktionsfähig: bei gewöhnlicher Temperatur kondensiert sie sich zu einer braunen Fl.; mit W. bildet sich hauptsächlich Essigsäure, die wss. Lsg. zeigt aber Aldehydrkk., so daß wahrscheinlich auch Glykolaldehyd gebildet wird; Alkohole erzeugen die entsprechenden Essigsäureester, Amine Acetamide; Brom addiert sich zu Bromacetylbromid. Keten hat einen eigentümlichen penetranten Geruch, ist farblos u. bildet beim Erstarren eine weiße, feste M. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 229—30. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1938—41. Nov. 1907. London. Univ. College.) FRANZ.

J. Th. Bornwater, *Das Mercuriheptylat*. B. bei mehrtägigem Schütteln von 8 g n. Heptylsäure mit 200 ccm W. und 6 g gelbem HgO. Das Salz ist wl. in W., l. in A., Ä., Chlf., ll. in Methylalkohol, aus dem es in perlmutterglänzenden Tafeln (F. 106,5°) krystallisiert. In Lsg. zers. es sich unter B. von HgO. Die Ggw. von wenig freier Heptylsäure verhindert die Zers. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 413. Des. [Juli.] 1907. Leiden. Lab. de Chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

J. Th. Bornwater, *Über einige Derivate der Undecylensäure. Undecylensäure*. Bildung aus Ricinusöl durch Destillation im Vakuum nach KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 2035; C. **78**. 69). Kp_{17}. 169°. *Methylester*. Bildung nach PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **49**. 206) durch Sättigen einer alkoholischen Lösung mit HCl, aber mit anderen Konstanten als PERKIN sie angibt. Kp_{760}. 249,5—250°. F. —27,5°. D^{15}. 0,889. n_D bei erst um 0,8, dann jeweils um 1° steigender Temperatur von 11,2—25°, bezw. 1,44301, 1,44250, 1,44210, 1,44169, 1,44129, 1,44088, 1,44049, 1,44009, 1,43968, 1,43928, 1,43888, 1,43848, 1,43808, 1,43767, 1,43727. *Äthylester*. Kp_{760}. 263—263,5°. F. —37,5°. D^{15}. 0,881. *Amid*. B. nach E. BJÖRKMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2349; C. **98**. II. 1014). F. 85°. *Monomethylamid*, $C_{12}H_{23}ON$. B. durch tropfenweisen Zusatz von Rohchlorid, aus 5 g S. mit 2 g PCl_3 hergestellt, zu einer wss. Lsg. von Methylamin. Kleine, weiße Täfelchen, F. 46°. *Dimethylamid*, $C_{13}H_{25}ON$. 2,02 g Dimethylaminchlorhydrat, gel. in 25 ccm

W. mit 14 ccm einer Lsg. von je 97,17 mg KOH pro ccm, werden mit der Hälfte einer äth. Lsg. von Chlorid aus 5 g Undecylensäure versetzt und bis zum Verschwinden der alkal. Rk. geschüttelt, dann wieder mit 7 ccm KOH-Lsg. alkal. gemacht u. mit $^1/_4$ der Chloridlsg. versetzt, u. so fort mit immer kleineren, einander entsprechenden Mengen, und nach jedem Zusatz von neuem geschüttelt. Farblose Fl. Kp_{20}. 186,5°. F. —16,5°. D^{18}_4. 0,89278. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 409 bis 412. Dez. [Juli.] 1907. Leiden. Lab. de Chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

D. Mol, *Über die einfachen Estersalzanhydride gesättigter zweibasischer organischer Säuren. Äthylkaliumoxalat.* B. nach CLAISEN durch Zers. von neutralem Äthyloxalat mit K-Acetat in wss. Lsg. mit sehr gutem Erfolg. *Äthylkaliummalonat.* B. nach FREUND durch Vereinigen einer absol. alkoh. Lsg. von n. Äthylmalonat mit absol. alkoh. Kalium, nach Umkrystallisieren als große, perlmutterglänzende Schuppen. Das Malonat zieht an der Luft rascher W. an als das Oxalat und ist in absol. A. weniger ll. 25 g ließen sich in 200 ccm A. umkrystallisieren. *Äthylnatriumsuccinat.* B. Nach BLAISE durch langsamen Zusatz unter Schütteln und Kühlen einer Lsg. von Na-Äthylat in absol. A. zu einem Gemisch von Bernsteinsäureanhydrid u. absol. A. Ausbeute 4%, abhängig von der Ggw. von W. *Äthylnatriumglutarat.* B. wie beim Succinat mittels Glutarsäureanhydrid. Der in A. wl. oder unl. Nd., der sich zuerst bildet, ist vermutlich n. Na-Salz. Das Filtrat hiervon wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit wenig W. aufgenommen, die wss. Lsg. mit Ä. extrahiert u. der äth. Auszug wieder im Vakuum eingedampft. Man erhält so weiße, in A. swl. hygroskopische Blättchen. *Bernsteinsäureanhydrid.* B. nach ANSCHÜTZ (LIEBIGs Ann. **226**. 8; C. **84**. 968) unter Verwendung von ein wenig mehr als 2 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Säure. Die HCl-Entw. beginnt bei 40° und hört auf, wenn nach ca. 2 Stunden die Temperatur auf 80° gestiegen ist. Ausbeute ca. 95% der Theorie. *Glutarsäureanhydrid.* B. entsprechend durch Erwärmen von Glutarsäure mit ihrem doppelten Gewicht Acetylchlorid auf 40°. Nach Beendigung der HCl-Entw. destilliert man bei 15 mm u. krystallisiert den Rückstand, das Anhydrid, aus Ä. um, in dem es bei 15° wl., beim Sd. aber ll. ist. Lange Nädelchen, F. 56—57°.

Oxaläthylchlorid, $Cl \cdot OC \cdot CO_2C_2H_5$. B. 1. Ähnlich wie von HENRY angegeben durch Zusatz von Oxalsäureäthylat und Na-Oxalat in kleinen Mengen zu $POCl_3$. 2. Setzt man das Gemenge von Na-Salz und Äthylat zu PCl_5, fügt nach der Rk. Bsl. hinzu, filtriert unter Abschluß von Luft und destilliert mehrfach fraktioniert, so erhält man ein reines, P-freies Prod. Kp. 135°. 3. Durch Zusatz von Äthyloxalat allein zu PCl_5. 4. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Diäthyloxalat und PCl_5 während 10 Stunden im Luftbad unterhalb 130°. Das Prod. wird zuerst durch fraktionierte Dest. im Vakuum P-frei gemacht, dann durch Erhitzen bei Atmosphärendruck in Äthylchlorid und Oxaläthylchlorid zerlegt und schließlich dieses heraus fraktioniert. Kp. 135°. D^{20}_4. 1,2226. *Succinäthylchlorid*, $ClOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. B. umgekehrt wie nach MICHAELIS u. HERMENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 2747; C. **92**. II. 780) durch Zusatz eines Gemenges von Äthyl- und Na-Succinat in kleinen Mengen zu $POCl_3$. Ausbeute 75%. Kp_{20}. 92°.

Oxaläthylanhydrid, $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$. B. 1. Durch tropfenweisen Zusatz des Chlorids der monoäthylierten Oxalsäure zu dem trockenen, mit Ä. übergossenen Na-Salz. 2. Durch einmaligen Zusatz von 12,5 g $POCl_3$ zu 51 g Na-Salz der monoäthylierten S. in 400 ccm trocknem Ä. und 12-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad. Das Hauptprod. schm. zwischen 7 und 8°; daneben aber wurden sehr geringe Mengen eines bei 57° schm. Körpers erhalten, der später als der *hydratisierte Äthyläther der Mesoxalsäure* erkannt wurde. 3. Durch 5-stdg. Erhitzen zum Sieden einer Mischung von Äthyloxalat und K-Oxalat mit Acetylchlorid in äqui-

molekularen Mengen in Ä. Farblose, schwach riechende Fl. Kp_{16}. 140°. F. 7—8°. $D^{13,5}_4$. im Mittel 1,2480. $n_D^{20} = 1{,}42762$. $n_D^{25} = 1{,}42592$. Mischbar mit Ä., wl. in PAe., hygroskopisch. Mit W. zers. es sich sehr rasch unter B. von Oxalsäure. Beim Durchleiten von NH_3 durch eine äth. Lsg. des Anhydrids entsteht *Äthyloxamat*, $C_4H_7O_3N$, feine Nädelchen, F. 114°, l. in Ä. und W., und *Äthylammoniumoxalat*, $C_4H_9O_4N$, ein weißes, hygroskopisches, in Ä. unl. Salz. Beim plötzlichen Erhitzen des Anhydrids auf 240° entstand neben ca. 1 Mol. CO_2 zur Hälfte eine bei ca. 210° ohne Zers. sd. Fl., die als wasserfreier *Äthyläther der Mesoxalsäure* erkannt wurde u. beim Zusatz von W. leicht in das krystallisierte *Hydrat*, $C_5H_{12}O_5$, F. 57°, überging; die andere Hälfte des Reaktionsprod. ist eine farblose, sehr dicke Fl., Kp_{16}. 220°, die mit W. keine Krystalle lieferte und nach ihrem Mol.-Gew. 331 bis 352 und dem Ergebnis der Analyse wohl für ein *Polymeres des Mesoxalsäureäthyläthers* angesehen werden darf. Die Zers. des Anhydrids bei 150° liefert etwas weniger als 2 Mol. CO_2, geringe Mengen eines brennbaren Gases, vielleicht CO, u. eine Fl. vom Kp_{764}. 56°, wohl *Ameisensäureäthylester*.

Die Darst. des Malonäthylanhydrids gelang nicht. — *Succinäthylanhydrid*, $C_{12}H_{18}O_7$. B. analog wie bei dem Oxaläthylanhydrid. Farblose Krystalle. F. 28°, unl. in W., wl. in PAe., sll. in Ä. Mit W. erhitzt, erteilt es diesem eine saure Rk. Beim Einleiten von NH_3-Gas in die äth. Lsg. des Anhydrids entsteht ein in Ä. l., nicht hygroskopischer Körper in Nädelchen, F. 75°, unl. in PAe., ll. in W., *Äthylsuccinamat*, $C_6H_{11}O_3N$, und ein in Ä. unl., sehr hygroskopischer Körper, der mit Lauge übergossen in der Kälte NH_3 entwickelte und auch nach der Analyse des dann hergestellten Ag-Salzes *Äthylammoniumsuccinat* zu sein scheint. Beim Erhitzen des Anhydrids verkohlt es größtenteils; es entsteht aber auch ein Gemisch von viel *Bernsteinsäureanhydrid* mit wenig *Bernsteinsäurediäthylester*.

Glutaräthylanhydrid, $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_3\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot(CH_2)_3\cdot CO_2C_2H_5$. B. bei 12-stdg. Erhitzen von 27 g monoäthylglutarsaurem Na in 200 ccm trocknem Ä. mit 5,69 g $POCl_3$ in 25 ccm Ä. auf dem Wasserbad. Ausbeute 18 g. Farblose, in Ä. ll. Fl., die beim Abkühlen krystallisiert. F. 7—8°. Kp_{15}. 150°. $D^{13,5}_4$. 1,1245. $n_D^{20} = 1{,}44466$. $n_D^{25} = 1{,}44275$.

Vf. beschreibt dann noch einen App. zur Vakuumdestillation, bei dem außer einer Wasserstrahl- und Quecksilberluftpumpe vor allem eine eingeschaltete Röhre mit ausgeglühter Cocosnußholzkohle fast völlige Luftleere erzeugt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 373—408. Dez. [Juli.] 1907. Leiden. Lab. de Chimie organ. de l'Univ.)

LEIMBACH.

J. R. Phelps, L. H. Weed u. C. R. Housum, *Die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Oxalsäureäthylester*. LIEBIG (LIEBIGs Ann. **9**. 129) hat beobachtet, daß trockenes NH_3 auf Oxalsäureäthylester nur mit Schwierigkeit einwirkt, u. daß Oxamäthan und wenig Oxamid gebildet wird. Die Vff. fanden, daß trockenes NH_3 in der Kälte (Eis-Kochsalz) auf trockenen Oxalsäureäthylester in der Weise wirkt, daß eine Mischung von Oxamäthan u. Oxamid nach Maßgabe der Wirkungsdauer und der Möglichkeit des Zutrittes von NH_3 zu Oxalsäureäthylester, so daß, wenn die Berührung von beiden Stoffen durch Verdünnung des Oxalsäureäthylesters mit einem passenden Lösungsmittel (A. Ligroin) erleichtert ist, das Endprodukt ausschließlich Oxamid ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 479—82. Dezbr. 1907. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

H. Rupe und E. Hinterlach, *Über die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Verbindungen. (Zweite Mitteilung.)* Nach RUPE u. LOTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2802; C. **1903**. II. 877), bezw. RUPE u. SCHLOCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. **36**. 4377; C. **1904**. I. 454) reagieren *α,β-ungesättigte Ketone mit Semicarbazid* in der Weise, daß 1 Mol. $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ an die Doppelbindung angelagert wird,

u. ein zweites Mol. sich mit der CO-Gruppe vereinigt; auf Grund der nachstehend referierten Verss. ist anzunehmen, daß die Entstehung dieser *Semicarbazidsemicarbazone* auf die ungesättigten aliphatischen Ketone beschränkt ist, u. die Additionsfähigkeit des Semicarbazides demnach eine wesentlich geringere ist, als (nach POSNER) diejenige des Hydroxylamins. Ungesättigte cyclische Ketone, ebenso solche Ketone der Fettreihe, die eine *Phenylgruppe* enthalten, setzen sich mit Semicarbazid nur mittels ihrer Carbonylgruppe um; eine Ausnahme scheint nur das Campherphoron zu bilden, das nach WALLACH und COLLMANN (LIEBIGS Ann. **331**. 327; C. **1904**. I. 1567) ein Semicarbazidsemicarbazon entstehen läßt, allerdings die Doppelbindung in der Seitenkette enthält. — Die aus dem *Äthyliden-*, *Isovaleryliden-* und *Önanthylidenaceton* neu dargestellten *Semicarbazidsemicarbasone* sind ziemlich unbeständig und spalten schon beim Kochen mit Alkohol, rascher noch mit W., das ungesättigte Keton, bezw. Zerfallprodd. desselben, wieder ab, während die beiden gleichzeitig freiwerdenden Semicarbazidmoleküle sich zu *Hydrazodicarbonamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, kondensieren. — Von den *α,β-ungesättigten Ketonsäureestern* reagierte der *Äthylidenacetessigester* (wohl infolge der in ihm angehäuften negativen Gruppen) nur sehr unvollständig mit (2 Mol.) Semicarbazid, während der *Crotonsäureester* relativ leicht 1 Mol. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ an seine Doppelbindung anlagert, wobei zum allergrößten Teil gleichzeitig die $\cdot COOC_2H_5$-Gruppe in $\cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ übergeht. — Die Doppelbindung des *Zimtsäureesters* ist gegen Semicarbazid indifferent.

Bei der *Kondensation des Acetons mit Acetaldehyd* mittels Kaliumcyanid (CLAISEN, LIEBIGS Ann. **306**. 324; C. **99**. II. 30) ist beständiges starkes Kühlen u. die Verwendung nur kleiner Mengen Ausgangsmaterial notwendig; das entstandene *Hydracetylaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, darf in äther. Lsg. nur mit Na_2SO_4 getrocknet werden. Zur Umwandlung in *Äthylidenaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$, kocht man es am besten mit Essigsäureanhydrid im CO_2-Strom. — Als das ungesättigte Keton mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat u. K-Acetat in wss.-alkoh. Lsg. stehen blieb, schieden sich innerhalb einiger Tage Krystalle des *Äthylidenacetonsemicarbazidsemicarbasons*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_3$, aus, die sich bei mehrmaligem, raschem Umlösen aus A. in bei 126° schm., zu Warzen vereinigte Nadeln verwandelten; l. in verd. HCl, auch in W. sl. — Zur *Darst. von Isovalerylidenaceton*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, schüttelt man äquimolare Mengen Isovaleraldehyd u. Aceton unter Eiskühlung 12—24 Stdn. mit dem doppelten Vol. 1%ig. NaOH, äthert aus, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert. Nicht unangenehm riechendes Öl; Kp_{12}. 72—73°. — *Semicarbazidsemicarbason*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Rhombische Blättchen aus A.; F. 157°; scheidet beim Kochen mit W., langsamer auch mit A. ein Öl ab (vermutlich das Keton), während aus dem Filtrat beim Abkühlen viel Hydrazodicarbonamid ausfällt. — Mit Pikrinsäure bilden sich in alkoh. Lsg. nur kleine Mengen des Pikrats: gelbe, bei 146° schm. Nadeln. — *Önanthylidenaceton*, $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, in derselben Weise wie das Isovalerderivat dargestellt; Nadeln; F. 16—17°; Kp_{12}. 125—126°. — *Semicarbazidsemicarbason*, $CH_3 \cdot [CH]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Aus äußerst dünnen Nadeln zusammengesetzte Krystallwarzen aus A.; F. 156—157°; sehr empfindlich gegen W., wird auch von verd. k. HCl nicht leicht und scheinbar nur unter partieller Zers. gelöst.

Die Lsg. des *Äthylidenacetessigesters*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(: CH \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, färbt sich auf Zusatz von Semicarbazid rot und scheidet dann nach einigen Tagen kleine Mengen weißer Körnchen ab, die äußerst zersetzlich und nur schwer zu reinigen sind; durch ganz gelindes Erwärmen mit W. gereinigt, bildet das *Äthylidenacetessigsäuresemicarbazidsemicarbason*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot$

$NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, winzige, aus Blättchen oder Splittern bestehende Krystalldrusen vom F. 168°; wl. in verd. HCl, auf Zusatz von Soda fällt nichts aus, doch färbt sich die Lsg. violett. Beim Erwärmen des Semicarbazidsemicarbazons für sich, sowie mit W. oder A. tritt stets eine tiefrote Färbung auf; eine solche wss. Lsg., aus der beim Abkühlen und Stehen Hydrazodicarbonamid ausfällt, färbt Baumwolle direkt und waschecht rosa. — Der *Crotonsäureester* liefert mit Semicarbazid zwei verschiedene Verbindungen: Das sich nur in sehr geringer Menge bildende wl. Produkt ist das *Crotonsäureestersemicarbazon*, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$; würfelförmige, zu Drusen aneinander gelagerte Krystallsplitter aus A.; F. 127°. Das weit leichter lösliche Hauptprod. der Rk., das *Crotonsäuresemicarbazidsemicarbazon*, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, scheidet sich aus A. in zu Sternen vereinigten Nädelchen ab; F. 151°. — Als eine wss.-alkoh. Lsg. von *Zimtsäureäthylester* mit Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat mehrere Monate stehen blieb, fiel lediglich *Acetylsemicarbazid* (Krystalle, F. 165°) aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4764—70. 7/12. [21/11.] 1907. Basel. Univ.-Lab. II.)
STELZNER.

H. Haehn, *Eine bequeme Darstellung von Trimethylen.* Bei der Darst. kleiner Mengen von *Äthylen* für Vorlesungszwecke durch Einw. von gekörntem Zn auf eine alkoh. Lsg. von Äthylenbromid läßt sich das gekörnte Zn mit Vorteil durch *Zinkwolle* ersetzen. Mit einer kleinen Abänderung gelingt auch die Darst. von *Trimethylen* nach GUSTAVSON unter Verwendung von Zinkwolle, indem man 3,3 g der letzteren, 16 g Amylalkohol und 10 g Trimethylenbromid in einem kleinen Kölbchen mit aufgeschliffenem Rückflußkühler gelinde erhitzt. Nach 5 Minuten beginnt die Gasentw., nach 10 Minuten kann das Trimethylen aufgefangen werden. Letzteres enthält, wie das nach der Vorschrift von GUSTAVSON dargestellte Gas, etwas Propylen, von dem es nach den Angaben von WOLKOW u. MENSCHUTKIN befreit werden kann. (Arch. der Pharm. **245**. 518—19. 23/11. 1907. Königsberg. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

H. Cousin und **H. Hérissey**, *Oxydation des Thymols durch das oxydierende Pilsferment.* (Vgl. BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. [6] **4**. 246; C. **96**. II. 799.) Wird eine Lsg. von 7,5 g Thymol in 10 l W. mit 200 ccm eines Glycerinauszuges von Russula delica oder, weniger gut, mit 200 ccm Saft von Lactarius controversus versetzt und die Fl. mit einem kräftigen Luftstrom behandelt, so scheidet sich im Laufe von 4—5 Tagen ein weißlicher Nd. ab, der in W. unl., in A. teilweise l., in Ä. u. Chlf. nahezu völlig l. ist. Durch stark verd., k. Natronlauge wird diesem Prod. *Dithymol*, F. des Hydrates, $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$, 100—101° (MAQUENNEscher Block), des wasserfreien Prod. 164,5° (korr.) (Capillare), unl. in W., ll. in A. u. Ä., h. Chlf. u. h. Bzl., sowie in verd. Alkalilaugen, entzogen. Dieses Dithymol ist identisch mit dem auf chemischem Wege aus Thymol gewonnenen Prod. und sehr rein, da seine Lsg. in verd. Natronlauge nahezu farblos ist. — Das in W. unl. Oxydationsprod. des Thymols vermag die Entw. von Mikroorganismen in Fll. nicht zu verhindern; das Thymol ist daher in manchen Fällen ein schlechtes Antisepticum. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 487—91. 1/12. 1907. Paris. Lab. f. galen. Pharm.)
DÜSTERBEHN.

A. Conduché, *Beitrag zur Kenntnis der Oxyharnstoffe und Carbamidoxime.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. de France s. C. **1905**. I. 818; **1906**. II. 606.) Nachzutragen ist folgendes. *Benzalcarbamidoxim* spaltet sich beim Erhitzen gemäß der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot \underbrace{CH \cdot O \cdot N \cdot CO \cdot NH_2}_{\text{HNCO}} = HNCO + C_6H_5 \cdot CH : NOH;$$

$$HNCO + H_2O = C_6H_5 \cdot CN$$

in α-Benzaldoxim, Benzonitril und Cyansäure, welch letztere sich jedoch sofort weiter zersetzt. (Forts. folgt.) (Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 533—74. Dez. 1907.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Gattermann, *Synthesen aromatischer Aldehyde.* (*Zweite Abhandlung.*) (Fortsetzung von LIEBIGs Ann. **347**. 347; C. **1906**. II. 602.) II. Die Blausäuremethode. Dieselbe dient zur *Einführung der Aldehydgruppe in Phenole, Phenoläther* und deren Derivate. Bei einwertigen Phenolen wird, wenn die p-Stellung zum OH frei ist, ausschließlich diese besetzt (50—90% Ausbeute). Ist die p-Stellung besetzt, so entstehen o-Oxyaldehyde, doch verläuft die Synthese in der Benzolreihe dann nur schlecht (ca. 5% Ausbeute). β-Naphthol liefert glatt einen o-Aldehyd. Bei zweiwertigen Phenolen geht die Rk. besonders leicht, wenn die OH-Gruppen in m-Stellung zueinander stehen, sowie bei β,β-Dioxynaphthalinen. *Brenzcatechin* und *Hydrochinon* reagieren schlecht oder gar nicht. Stets wurde nur B. eines Monoaldehyds beobachtet. Die dreiwertigen Phenole reagierten leicht unter B. von Monoaldehyden. Aus Pyrogallol entsteht von den beiden möglichen Isomeren nur die 1,2,3,4-Verb. Bei den sauren Äthern zweiwertiger Phenole wird nur die p-Stellung zur freien OH-Gruppe besetzt. Bei den Äthern einwertiger Phenole wird bei freier p-Stellung nur diese substituiert, bei besetzter p-Stellung tritt hier die o-Stellung glatt in Rk. Auch aus *Phenyläther* entsteht nur ein Monoaldehyd. Auch bei den neutralen Äthern der mehrwertigen Phenole entstehen bei freier p-Stellung nur p-Monoaldehyde. Im Gegensatz zu den freien Phenolen reagieren die Äther des *Brenzcatechins*, *Homobrenzcatechins* und *Hydrochinons* gut. Aus den Äthylen- und Trimethylenäthern der einwertigen Phenole, z. B. $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, entstehen p-Dialdehyde. Auch die neutralen Äther des *Dioxydiphenyls* liefern Dialdehyde, wenn die beiden Oxalkylgruppen in verschiedenen Kernen stehen.

Vf. gibt zunächst eine ausführliche Beschreibung des zweckmäßigsten App. zur Darst. *wasserfreier Blausäure* und der beim Arbeiten nötigen Vorsichtsmaßregeln, sowie genaue allgemeine Angaben über die Ausführung der Blausäuresynthese, bezüglich derer auf das Original verwiesen werden muß. Die Synthese wird, wenn die Stammsubstanz außerordentlich reaktionsfähig ist (nur bei mehrwertigen freien Phenolen), in Ä. mit HCl-Gas, bei freien Phenolen in Ä. mit HCl-Gas und Chlorzink, sonst, d. h. bei allen Phenoläthern u. bei den schwer reagierenden Phenolen, in Bzl. oder ohne Lösungsmittel mit HCl-Gas und Aluminiumchlorid ausgeführt.

p-Oxybenzaldehyd. Ausbeute 30%. — *p-Oxy-m-tolylaldehyd.* Aus o-Kresol. F. 118°. Ausbeute 40%. — *p-Oxy-o-tolylaldehyd.* Aus m-Kresol. F. 110°. Ausbeute bis 50%. — *o-Oxy-m-tolylaldehyd.* Aus p-Kresol. F. 56°. Mit Wasserdampf flüchtig. Ausbeute ca. 5%. — *Asin*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 232°. — *p-Oxy-m-äthylbenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus käuflichem o-Äthylphenol (Phlorol, MERCK) (4 g), Bzl. (30 g), HCN (5 ccm) und $AlCl_3$ (8 g). Farblose Nadeln aus W. F. 172—173°. Ausbeute 65%. — *Asin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol. F. 262°, wl. in A. — *1,4-Dimethyl-2-oxy-5-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 5 g p-Xylenol, 5 g HCN, 20 g Bzl. und 10 g $AlCl_3$, bei 40°. Farblose Nadeln aus W. F. 132—133°. Ausbeute 80%. — *Oxim*, $C_9H_{11}NO_2$. Farblose Nadeln aus W. oder verd. A. F. 155°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}N_2O$. Farblose Blätter aus verd. Eg. F. 164°. — *Anilinverb.*, $C_{15}H_{15}NO$. Durch Kondensation mit freiem Anilin. Farblose Nadeln aus A. F. 143°. Mit Anilinchlorhydrat in A. entsteht eine *Additionsverb.*, $C_{15}H_{16}NO_2Cl$. Orangegelbe Nadeln. Zers. sich bei ca. 240°. — *Asin*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. gegen 280° unter Zers. — *Nitroverb.*, $C_9H_9O_4N$ (wahrscheinlich 3-Nitro-1,4-dimethyl-2-oxy-5-benzaldehyd). Mit der theoretischen Menge KNO_3 in konz. H_2SO_4 bei —10°. Farblose Blätter aus A. F. 188°. — *Oxim* der Nitroverb., $C_9H_{10}O_4N_2$. Orangerote Nadeln aus W. Zers. sich bei

160°. — *Verb.* $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Aus der Nitroverb. durch Kondensation mit freiem Anilin. Rubinrote Krystalle mit blauer Fluorescenz aus A. F. 136°. — *Asin* der Nitroverb., $C_{15}H_{12}O_6N_4$. Orangefarbige Nadeln aus A. Zers. sich bei 237°. — *Zimtsäureverb.*, $C_{11}H_{12}O_2$. Aus dem Xylenolaldehyd im Rohr bei 130° (4 Stdn.). Farblose Nadeln aus W. F. 171°. — *1,2-Dimethyl-3-oxy-6-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 5 g 1,2,3-Xylenol, 50 g Bzl., 10 ccm HCN und 15 g $AlCl_3$ (7 Stdn. bis 40°). Farblose Blätter aus Toluol. F. 172°. Ausbeute 60%. — *Phenylhydrason*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Silberglänzende Schuppen aus verdünntem Alkohol. F. 165°. — *Asin*, $C_{18}C_{30}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. F. 254°. — *1,3-Dimethyl-2-oxy-5-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 8 g v,m-Xylenol (Kp. 230°, Nadeln, F. 49°), 80 g Bzl., 10 ccm HCN und 15 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus verdünntem A. F. 115—116°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 167—168°. — *Asin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 262—263°. — *1,3-Dimethyl-5-oxy-2-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 20 g s-Xylenol, 70 g Bzl., 20 ccm HCN u. 30 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus A. F. 189 bis 190°. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Blätter aus verd. A. F. 196°. — *Asin*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 240°. — *1,2-Dimethyl-4-oxy-5-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 10 g 1,2,4-Xylenol, 60 g Bzl., 20 g $AlCl_3$ und 20 ccm HCN (6 Stdn. bei 30°). Blätter aus verd. A. F. 70°, mit Wasserdampf flüchtig. — *Phenylhydrason*, $C_{15}H_{16}N_2O$. Farblose Nadeln aus A. F. 195°. — *Asin*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$. Gelbes Pulver aus Nitrobenzol. F. 317° unter Zers.

p-Carvacrotinaldehyd. Aus 6 g Carvacrol, 12 g Bzl., 6 ccm HCN u. 5 g $AlCl_3$. Blätter aus Lg. F. 96°. Derbe Nadeln aus verd. Eg. Ausbeute 30%. Identisch mit dem früher aus Carvacrol nach der TIEMANN-REIMERschen Methode erhaltenen Aldehyd. Der von LUSTIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 14) erhaltene Aldehyd muß demnach der o-Reihe angehören. — *Phenylhydrason*, $C_{17}H_{20}ON_2$. Blätter aus verd. Eg. F. 109°. — *Asin*, $C_{22}H_{28}O_2N_2$. Gelbe Krystalle aus A. oder Nitrobenzol. F. 238—240°. — *Methyläther.* Aus dem Carvacrotinaldehyd mit CH_3J u. KOH. Kp. 275°. — *Asin*, $C_{24}H_{32}N_2O_2$. Gelbe Krystalle aus Nitrobenzol. F. 184—185°. Sintert bei 180°. — *p-Thymotinaldehyd* ist früher beschrieben. — *4-Oxy-1-naphthaldehyd.* Die Darst. ist früher beschrieben. Bildet mit Hydrazinsulfat in wss. alkoh. Lg. ein *Additionsprod.*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$ (dunkelroter Nd., zers. sich zwischen 220—236°), aus dem beim Lösen in A. das normale *Asin*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$, entsteht. Gelbe Nadeln. F. 236°. — *Monobrom-α-naphtholaldehyd*, $C_{11}H_7O_2Br$. Aus 5 g α-Naphtholaldehyd in 25 g Eg. mit 4,6 g Brom in 25 g Eg. Farblose Nadeln. F. 145°. — *Anilid* der Bromverb., $C_{17}H_{12}ONBr$. Rot und grün fluorescierende Blättchen. F. 180° unter Zers. — *p-Toluid*, $C_{18}H_{14}ONBr$. Grün und rot schimmernde Krystalle. F. 168°. — *p-Xylid*, $C_{19}H_{16}ONBr$. Rote, monokline Tafeln. F. 206° unter Zers. — *2-Oxy-1-naphthaldehyd* ist früher beschrieben. — *Aldehyd*, $C_{11}H_{12}O_2$. Aus 5 g ar-Tetrahydro-α-naphthol, 25 g Bzl., 12 g $AlCl_3$ u. 10 ccm HCN. Gelbliche Blättchen aus verd. A. F. 138—139°. Ausbeute bis 2 g. Gibt mit $FeCl_3$ gelbgrüne Färbung. — *Anilid*, $C_{17}H_{17}ON$. Gelbe bis orangerote Tafeln aus A. F. 189°. — *p-Toluid*, $C_{18}H_{19}ON$. Gelbe Blätter aus A. F. 209—210°. — *Asin*, $C_{22}H_{24}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A. Zers. sich bei ca. 260°. — *Methyläther*, $C_{12}H_{14}O_2$. Mit Natriummethylat und CH_3J bei 100° im Rohr (12 Stdn.). Farblose Nadeln aus verd. A. F. 58—59°. — *2-Chlor-4-oxybenzaldehyd*, $C_7H_5ClO_2$. Aus 25 g Bzl., 20 g $AlCl_3$, 15 ccm HCN und 12 g m-Chlorphenol in 20 g Bzl. bei —10 bis +30°. Farblose Nadeln aus W. F. 146,5°. Ausbeute 50%. — *Oxim*, $C_7H_6NClO_2$. Krystalle aus A. F. 194°. — *Asin*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_2O_2$. Gelbe Nadeln aus A. oder Nitrobenzol. F. 255° unter Zers. — *2-Brom-4-oxybenzaldehyd*, $C_7H_5BrO_2$. Aus 30 g m-Bromphenol, 100 g Bzl., 35 g $AlCl_3$ u. 30 ccm HCN. Gelbliche Nadeln aus W. F. 159,5°. Ausbeute 10%. — *Oxim*, $C_7H_6NBrO_2$. Krystalle aus A. F. 128,5°. — *Asin*, $C_{14}H_{10}N_2Br_2O_2$. Nadeln aus Xylol. F. 260°.

Resorcylaldehyd (2,4-Dioxybenzaldehyd). Ist früher beschrieben. Ausbeute fast quantitativ. — *Anilid*, $C_{13}H_{11}O_2N$. Citronengelbe Nadeln aus verd. A. F. 131°. — *Additionsprod.*, $C_{13}H_{14}O_3NCl$, mit Anilinchlorhydrat hellgelbe Nadeln. — *Additionsprod.*, $C_{14}H_{14}NClO_5$, mit p-Aminobenzoesäure und HCl. Gelbe Krystalle. — *Mononitroresorcylaldehyd*, $C_7H_5O_5N$. Mit rauchender HNO_3 in Eg. Gelbbraune Prismen aus Bzl. F. 148—149°. — *Dinitroresorcylaldehyd*, $C_7H_4N_2O_7$. Mit rauchender HNO_3 ohne Lösungsmittel. Hellgelbe Krystalle aus verd. A. F. 170°. Die Nitroaldehyde bilden mit Alkalien intensiv gelb bis orange gefärbte Salze. — *Chlorresorcylaldehydhydrat*, $C_7H_5O_3Cl, H_2O$. Aus 15 g Chlorresorcin, 60 ccm Bzl., 18 g $AlCl_3$ u. 10 ccm HCN. Weiße Krystalle aus W. Zeigt keinen scharfen F. Liefert beim Erhitzen ein Sublimat des freien *Chlorresorcylaldehyds*, $C_7H_5O_3Cl$. Nadeln. F. 157°. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_7H_6NO_3Cl$. Farblose Nadeln aus W. F. 184°. — *Asin*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_2O_4$. Hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol. F. über 300°. — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}N_2ClO_2$. Braunrote Nadeln aus verd. Eg. F. 185—193° unter Zers., je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Orcylaldehyd.* Ist früher beschrieben. F. 180°. Ausbeute 13,5 g aus 12 g Orcin. — *Kresorcylaldehyd*, $C_8H_8O_3$ = $C_6H_2(OH)_2^{1,3}(CHO)^4(CH_3)^6$. Aus 7 g Kresorcin, 60 g Bzl., 10 ccm HCN u. 15 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 146,5°. Ausbeute 90%. — *Asin*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus A. oder Nitrobenzol. F. 303° unter Zers. — *1,5-Dioxy-4-naphthaldehyd*, $C_{11}H_8O_3$. Aus 5 g 1,5-Dioxynaphthalin, 40 ccm Ä., 5 g $ZnCl_2$, 10 ccm HCN. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 195—210°, wl. in h. W. — *1,5-Dioxy-4-naphthylidenanilin*, $C_{17}H_{13}O_2N$. Dunkelrote Krystalle aus A. F. 195—196°. — *2,7-Dioxy-1-naphthaldehydhydrat*, $C_{11}H_8O_3, H_2O$. Aus 5 g 2,7-Dioxynaphthalin, 40 ccm Ä, 6 g $ZnCl_2$, 8 ccm HCN. Hellgelbe Nadeln aus W. F. 210—215° unter Zers. Verliert bei 120° das Hydratwasser, wobei die Krystalle gelbrot werden. — *Anilid*, $C_{17}H_{13}O_2N$. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 195—196° bei schnellem Erhitzen. — *2,6-Dioxy 1-naphthaldehyd*, $C_{11}H_8O_3$. Aus 5 g 2,6 Dioxynaphthalin, 45 ccm Ä., 5 g $ZnCl_2$, 10 ccm HCN. Hellgelbe Nadeln aus W. F. 185—190° unter Zers. — *Anilid*, $C_{17}H_{13}O_2N$. Orangerote Nadeln mit grünem Glanze aus A. Schm. bei 215° unvollständig. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus verd. Eg. F. ca. 230°. Bei 200° beginnt Zers.

Pyrogallolaldehyd, $C_7H_6O_4$. Darst. früher beschrieben; am besten mit $ZnCl_2$. F. 157—158°. Ausbeute 50%. — *Anilid*, $C_{13}H_{11}O_2N$. Rubinrote Nadeln aus A. F. 198°. — *Additionsprod.*, $C_{13}H_{14}O_4NCl$, mit Anilinchlorhydrat. Gelbe Nadeln. F. 245°. Liefert beim Erhitzen mit W. das Anilid. — *Phloroglucinaldehyd.* Ist früher beschrieben. — *Diacetyldioxycumarin*, $C_{13}H_{10}O_6$. Aus 4 g Phloroglucinaldehyd, 6 g Natriumacetat, 20 g Essigsäureanhydrid im Rohr bei 160—175° (5 Stdn.). Nadeln aus A. oder viel W. F. 138°. Liefert beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 das freie *Dioxycumarin*, $C_9H_6O_4$. Gelbe Nadeln aus W. F. über 250° unter Zers. Gibt mit Alkalien gelbe Salze. $FeCl_3$ gibt Grün-, dann Rotfärbung, dann Nd. — *Oxyhydrochinonaldehyd.* Ist früher beschrieben.

o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd. Aus 20 g Resorcinmonomethyläther, 40 g Bzl., 20 g HCN, 30 g $AlCl_3$. F. 153°. Ausbeute 75%. — *Aldehyd aus Orcinmonomethyläther*, $C_9H_{10}O_3$. Aus 15 g Orcinmonomethyläther, 30 ccm Bzl., 15 ccm HCN, 22 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Bzl. oder W. F. 188°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 127°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. Hellgelbe Tafeln aus Eg. F. 159°. — *Asin*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Gelbe Blättchen aus A. F. 253° unter Zers. Bei 250° Dunkelfärbung. — *Anisaldehyd.* Aus 30 g Anisol, 30 g HCN, 45 g $AlCl_3$. Ausbeute fast quantitativ. — *p-Äthoxybenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 25 g Phenetol, 25 g HCN, 35 g $AlCl_3$. Farbloses Öl. Kp. 249°. D^{21}_{21}. 1,08. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 83°. — *Asin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Blätter. F. 172° (bei 197° klar). Zeigt die Eigenschaft „fließender Krystalle".

— *Bensidinverb.*, $C_{20}H_{28}O_2N_2$. Gelbe Blätter aus Toluol. F. 248° (über 300° klar). „Fließende Krystalle". — *m-Chlor-p-methoxybensaldehyd*, $C_9H_7O_2Cl$. Aus je 30 g o-Chloranisol, HCN u. $AlCl_3$ mit Bzl. Farblose Nadeln aus Lg. F. 53°. — *Oxim*, $C_9H_8NClO_2$. Farblose Nadeln. F. 115°. — *o-Chlor-p-methoxybensaldehyd*, $C_8H_7ClO_2$. Aus 7 g m-Chloranisol, 30 g Bzl., 11 g $AlCl_3$, 10 ccm HCl. Farblose Nadeln. F. 62,5°. — *o-Chlor-p-äthoxybensaldehyd*, $C_9H_9O_2Cl$. Aus 15 g m-Chlorphenetol, 40 g Bzl., 15 ccm HCN, 25 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 66,5°. Ausbeute 80%. — *Oxim*, $C_9H_{10}O_2NCl$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 89,5°. — *o-Brom-p-äthoxybensaldehyd*, $C_9H_9O_2Br$. Aus 10 g m-Bromphenetol, 40 g Bzl., 15 g $AlCl_3$, 10 ccm HCN. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 69,5°.

Aldehyd aus β-Bromäthylphenyläther, $C_9H_9O_2Br$. (Der *β-Bromäthylphenyläther* wurde aus 13 g NaOH in 200 g absol. A. aus 30 g Phenol u. 75 g Äthylenbromid durch Erhitzen dargestellt, Kp_{17}. 125°, Kp_9. 118°.) Aus 10 g Bromäthylphenyläther, 50 ccm Bzl., 15 ccm HCN, 10 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 52°. Ausbeute 50%. — *Oxim*, $C_9H_{10}O_2NBr$. Farblose Blätter aus verd. A. F. 108°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}ON_2Br$. Nadeln aus Eg. F. 127°. — *Azin*, $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2$. Hellgelbe Nadeln aus Eg. F. 176,5°. — *p,β-Bromäthoxybensoesäure*, $C_9H_9O_3Br$ = $(Br\cdot CH_2\cdot CH_2O)^1C_6H_4(COOH)^4$. Aus dem Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Nadeln aus W. F. 177°. — *β-Oxäthyläther des p-Oxybensaldehyds*, $C_9H_{10}O_3$ = $(HOCH_2\cdot CH_2O)^1C_6H_4(CHO)^4$. Aus 2 g des vorstehend beschriebenen Bromaldehyds mit 2,5 g Kaliumacetat und 30 ccm absol. A. bei 150° (4 Stdn.). Nadeln. F. 34°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 98—99°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}N_2O_2$. Farblose Nadeln aus verd. Eg. F. 102—103°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Hellgelbe Nadeln aus verd. Eg. „Fließende Krystalle". F. 184° (bei 207° klar). — *Aldehyd aus o-Kresylmethyläther*, $(CH_3O)^1(CH_3)^2C_6H_3(CHO)^4$. Ist früher beschrieben. Kp. 251°. Ausbeute 90%. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Krystallbüschel aus Bzl. + Lg. F. 68—70°. — *Azin*, $C_{16}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Blätter aus A. + Chlf. F. 172—173°. — *Aldehyd aus o-Kresyläthyläther*. Analog dem vorhergehenden dargestellt. Kp. 258—260°. Nadeln aus Lg. F. 33—34°. Ausbeute 90—95%. — *Aldimchlorhydrat*, $C_{10}H_{14}ONCl$. Krystalle. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 92—93°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Gelbe Blätter. F. 155—156°. — *Bensidinverb.*, $C_{32}H_{32}O_2N_2$. Fließende Krystalle. Gelbe Blätter aus Bzl. F. 238°. (*β-Bromäthyl-o-kresyläther*, $C_9H_{11}OBr$. Farblose Fl. Kp_9. 123—125°.) — *Aldehyd aus β-Bromäthyl-o-kresyläther*, $C_{10}H_{11}O_2Br$. Darst. analog dem Bromäthylphenylätheraldehyd. Farblose Nädelchen aus Lg. F. 39°. Ausbeute 50%. — *Oxim*, $C_{10}H_{12}O_2NBr$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 73°. — *Azin*, $C_{20}H_{22}N_2O_2Br_2$. Hellgelbe Nadeln aus verd. Eg. F. 136°. — *Aldehyd aus β-Oxäthyl-o-kresyläther*, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus vorstehendem Bromäthylätheraldehyd beim Erhitzen mit Kaliumacetat. Gelbliche Nadeln aus Bzl. F. 61—62°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 115°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 184°. — *Aldehyd aus m-Kresylmethyläther*, $C_9H_{10}O_2$ = $(CH_3O)^1(CH_3)^3C_6H_3(CHO)^4$. Farblose Fl. Kp. 257°. Ausbeute 90%. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 81°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Goldgelbe Nadeln aus A. u. Chlf. F. 141°. — *Bensidinverb.*, $C_{30}H_{28}O_2N_2$. Gelbe Blätter aus Xylol. F. 171° (über 300° klar). — *Aldehyd aus m-Kresyläthyläther*, $C_{10}H_{12}O_2$. Fl. Kp. 260—262°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Derbe Krystalle aus Lg. u. Chlf. F. 84°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Goldgelbe Blätter. F. 142°. — *Bensidinverb.*, $C_{32}H_{32}O_2N_2$. Goldgelbe Blätter aus Xylol. F. 167° (klar über 300°). — *Aldehyd aus p-Kresylmethyläther*, $(CH_3O)^1(CHO)^2C_6H_3(CH_3)^4$. Kp. 250°. Ausbeute 80%. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Nadeln aus W. F. 144—145°. — *Aldehyd aus p-Kresyläthyläther*, $C_{10}H_{12}O_2$. Kp. 257°. Farblose Nadeln aus Lg. F. 32—33°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 87°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Gelbe Prismen aus A. + Chlf. F. 154—155°.

s-Xylenylmethyläther. Aus s-Xylenol mit methylalkoh. KOH u. CH_3J bei 140°. Farblose Fl. Kp. 194,5°. — *Aldehyd aus s-Xylenylmethyläther*, $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3O)^1(CH_3)_2{}^{3,5}C_6H_2(CHO)^4$. Aus 8 g Xylenylmethyläther, 30 ccm Ä., 20 ccm HCN u. 5 g $ZnCl_2$. Gelbliches Öl. Kp. 271—272°. Farblose Nadeln. F. 18°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Farblose Blätter aus Lg. F. 121,5°. — *Aldehyd aus s-Xylenyläthyläther*, $C_{11}H_{14}O_2$. Darst. analog Kp. 279—280°. Ausbeute fast quantitativ. (*s-Xylenyläthyläther.* Darst. analog dem Methyläther. Farbloses Öl. Kp. 208°). — *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_2N$. Farblose Nadeln aus W. F. 100°. — *Aldehyd aus v,m-Xylenylmethyläther*, $C_{10}H_{12}O_2$. Kp. 257°. Ausbeute schlecht. (*v,m-Xylenylmethyläther.* Kp. 182 bis 183°.) — *Aldehyd aus v,m-Xylenyläthyläther*, $C_{11}H_{14}O_2$. Kp. 265,5°. Ausbeute schlecht. (*v,m-Xylenyläthyläther.* Kp. 194,5°.)

Aldehyd aus Phenyloxyd, $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5OC_6H_4(CHO)^4$. Aus 17,5 g Phenyloxyd, 18 ccm HCN, 30 g Bzl., 27 g $AlCl_3$. Hellgelbes Öl. Kp_{22}. 191—193°. Ausbeute 50%. — *Oxim*, $C_{13}H_{11}O_2N$. Krystallinisches Pulver aus Lg. F. 86°. — *Asin*, $C_{26}H_{20}O_2N_2$. Schwefelgelbe Blätter aus Eg. F. 143°. — *Phenylhydrason*, $C_{19}H_{16}ON_2$. Hellgelbe Blättchen aus Eg. F. 123°. — *Aldehyd des α-Naphthylmethyläthers.* Durch Methylierung des oben beschriebenen α-Naphtholaldehyds dargestellt. Farblose Fl. Kp_{40}. 212°. — *Hydrazinadditionsprod.*, $C_{24}H_{24}O_4N_2$. Dunkelroter, krystallinischer Nd. mit blauer Fluorescenz. Zers. sich bei ca. 160—182°. Liefert beim Erwärmen mit A. das *Azin*, $C_{24}H_{20}O_2N_2$. Hellgelbe Nadeln. F. 182°. Liefert mit verd. SS. das Hydrazinadditionsprod. zurück. — *Aldehyd des α-Naphthyläthyläthers*, $C_{13}H_{12}O_2$. Aus 5 g α Naphthyläthyläther, 20 g Bzl., 7 ccm HCN, 7 g $AlCl_3$. Ausbeute fast quantitativ. Hellgelbe Krystalle aus Eg. F. 75°. — *Azin*, $C_{28}H_{24}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol + A. F. 209°. — *Aldehyd des β-Naphthylmethyläthers*, $C_{12}H_{10}O_2$. Aus 5 g Naphthylmethyläther, 15 g Bzl., 7 ccm HCN, 5 g $AlCl_3$, oder durch Methylierung des 2-Oxy-1-naphthaldehyds. Prismatische Krystalle aus Lg. und Eg. F. 83,5°. — *Azin*, $C_{24}H_{20}O_2N_2$. Goldgelbe, prismatische Krystalle mit blauem Oberflächenschimmer. F. 255—256°. — *Aldehyd des β-Naphthyläthyläthers*, $C_{13}H_{12}O_2$. Analog dem Methyläther Nadeln aus Eg. F. 110°. — *Azin*, $C_{28}H_{24}O_2N_2$. Goldgelbe Krystalle aus Nitrobenzol und A. F. 184°.

Aldehyd aus Veratrol. Aus 25 g Veratrol, 20 g Bzl., 30 g HCN, 25 g $AlCl_3$, oder durch Methylieren von Vanillin. Gelbliche Nadeln aus Lg. F. 43—44°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Kuglige Aggregate aus Lg. und Bzl. F. 88—89°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Gelbe Blätter aus A. + Chlf. F. 189—190°. — *Additionsprod.*, $C_{15}H_{19}O_3NCl$. Aus vorstehendem Aldehyd u. Anilinchlorhydrat. Hellgelbe Nadeln. F. 112°.

Aldehyd aus Brenzcatechindiäthyläther. Farbloses Öl. Kp. 278—280°. Ausbeute 75%. — *Azin*, $C_{22}H_{28}O_4N_2$. Gelbe Blätter aus A. + Chlf. F. 169—170°. — *Aldehyd des Resorcindimethyläthers*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 20 g Resorcindimethyläther, 20 g HCN, 30 g Bzl., 30 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 71°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Nadeln aus W. F. 106°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus A. + Chlf. F. 195°. — *Aldehyd aus Hydrochinondimethyläther*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 10 g Hydrochinondimethyläther, 60 g Bzl., 10 ccm HCN, 15 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 53°. — *Aldehyd aus Hydrochinondiäthyläther.* Aus 10 g Hydrochinondiäthyläther, 12 ccm HCN, 80 g Bzl., 18 g Aluminiumchlorid. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 62,5°. — *Aldehyd aus Homobrenzcatechindimethyläther*, $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3O)_2{}^{1,2}C_6H_2(CH_3)^4(CHO)^5$. Aus 15 g des Dimethyläthers, 20 g Bzl., 17 g HCN, 25 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 76°. Ausbeute fast quantitativ. (Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben etwas m-Hemipinsäure die *Säure* $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2{}^{1,2}C_6H_2(CH_3)^4(COOH)^5$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 146—147°.) — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 124°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$. Gelbe, rhombische Tafeln aus Bzl. F. 228°. — *Aldehyd aus Homobrenzcatechin-*

methyläthyläther, $C_{11}H_{14}O_2$. Darst. analog. Kp. 293—294°. F. 33—34°. — *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_2N$. Farblose Blättchen aus verd. A. F. 116,5°. (*Kresorcyldimethyläther*. Aus Kresorcin. Kp. 211°.) — *Aldehyd aus Kresorcyldimethyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$. Aus 4 g des Ä., 20 g Bzl., 5 ccm HCN, 7 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 116,5°. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_3N$. Blätter aus verd. A. F. 145°. — *Aldehyd aus Orcindimethyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$. Aus 20 g Orcinäther, 40 ccm Bzl., 20 ccm HCN, 30 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 62°. Ausbeute 15 g. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$. Gelbe Blätter aus A. F. 193°. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Gelbliche Nadeln aus Eg. F. 100—101°.

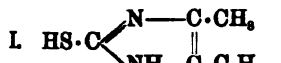
Asarylaldehyd. Ist früher beschrieben. *Additionsprod.*, $C_{16}H_{20}O_4NCl$, mit salzsaurem Anilin. Orangegelbe Nadeln. F. 188°. (*Brenzcatechinäthylenäther*. Aus 10 g Brenzcatechin, 20 g KOH, 5 ccm W. und 25 g Äthylenbromid bei 100°. Kp_{17}. 99—100°. Kp_{21}. 110—111°.) — *Aldehyd aus Brenzcatechinäthylenäther*, $C_9H_8O_3$. Aus 12 g des Ä., 5 g Bzl., 10 g HCN, 15 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 51,5°. Ist geruchlos. — *Azin*, $C_{18}H_{16}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 190—191°.

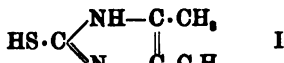
Dialdehyd aus dem Äthylenäther des Phenols, $C_{16}H_{14}O_4$. Aus 10 g des Ä., 60 g Bzl., 20 g $AlCl_3$, 15 ccm HCN. Farblose Nadeln aus A. F. 117—118°. — *Anilid*, $C_{28}H_{24}O_2N_2$. Große Blätter. F. 183—184°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{26}O_2N_4$. Bräunliche Blätter. Zers. sich bei 217—218°. — *Dialdehyd aus dem Trimethylenäther des Phenols*, $C_{17}H_{16}O_4$. Aus 10 g des Ä., 60 g Bzl., 20 g $AlCl_3$, 20 ccm HCN. Gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 135—136°. Ausbeute 30%. Entsteht auch aus p-Oxybenzaldehyd, NaOH und Trimethylenbromid. — *Dioxim*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 153—154°. — *Disemicarbazon*, $C_{19}H_{22}O_4N_6$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 297—298°. — *Azin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$. Gelb. F. über 360°, unl. in allen Lösungsmitteln, also wohl ein Polymeres. — *Dialdehyd aus dem Äthylenäther des o-Kresols*, $C_{18}H_{18}O_4$. Analog der vorstehenden Verb. Farblose Nadeln aus Eg. F. 150°. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 191—192°. — *Phenylhydrazon*, $C_{30}H_{30}O_2N_4$. Gelbliche Krystalle aus Eg. F. 231°. — *Anilid*, $C_{30}H_{28}O_2N_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 161°. — *o-Toluid*, $C_{32}H_{32}O_2N_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 156°. — *Dialdehyd aus dem Trimethylenäther des o-Kresols*, $C_{19}H_{20}O_4$. Farblose Nadeln aus A. F. 114°. (*Trimethylenäther des o-Kresols*. Farbloses Öl. Kp_{26}. 225°. Kp. 341—343°.) — *Dialdehyd aus dem Äthylenäther des m-Kresols*, $C_{18}H_{18}O_4$. Aus 10,5 g des Ä., 125 g Bzl., 20 ccm HCN, 20 g $AlCl_3$. Gelbliche Blätter aus Eg. F. 125—126°. Ausbeute 33%. (*Äthylenäther des m-Kresols*, $C_{16}H_{18}O_2$. Farblose Blätter aus A. oder Ä. F. 91°.) — *Dialdehyd aus dem Äthylenäther des p-Xylenols*, $C_{20}H_{22}O_4$. Analog. Farblose Nadeln aus A. F. 163°. (*Äthylenäther des p-Xylenols*, $C_{18}H_{22}O_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 82—83°.) — *Dialdehyd des Trimethylenäthers des α-Naphthols*, $C_{25}H_{20}O_4$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 159—160°. Ausbeute 75%. (*Trimethylenäther des α-Naphthols*. Farblose Nadeln aus A. F. 103—104°.) — *Oxim*, $C_{25}H_{22}O_4N_2$. Blättchen aus A. F. 192—193°. — *Anilid*, $C_{37}H_{30}O_2N_2$. Gelber, krystallinischer Nd. F. 188—189°. — *Dialdehyd aus dem Trimethylenäther des β-Naphthols*, $C_{25}H_{20}O_4$. Bräunliche Nadeln aus Eg. F. 186—187°. (*Trimethylenäther des β-Naphthols*, $C_{23}H_{20}O_2$. Farblose Blätter aus Eg. F. 148—149°. Ausbeute 50%.)

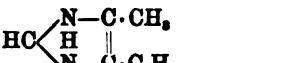
Äthylenäther des Guajacols, $C_{16}H_{18}O_4$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 139—140°. — *Trimethylenäther des Guajacols*, $C_{17}H_{20}O_4$. Farblose Blätter aus A. F. 111°. Beide Äther lieferten mit HCN keine Aldehyde. — *Vanillintrimethylenäther*, $C_{19}H_{20}O_6$, wurde daher aus Vanillin mit $NaOC_2H_5$ u. Trimethylenbromid dargestellt. Nadeln aus A. F. 145—146°. — *Oxim*, $C_{19}H_{22}O_6N_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 161—162°. — *Anilid*, $C_{31}H_{30}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 183—184°. — *Dialdehyd aus o,o'-Dimethoxydiphenyl*, $C_{16}H_{14}O_4$. Aus 3 g des Äthers, 40 g Bzl., 10 g $AlCl_3$, 10 ccm HCN. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 130°. — *Dialdehyd aus o,o'-Di-*

äthoxydiphenyl, $C_{16}H_{18}O_4$. Analog. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 128°. Ausbeute 50%. — *o,o'-Diäthoxydiphenyl*, $C_{16}H_{18}O_2$, wurde aus o-Jodphenetol mit Cu-Pulver erhalten. Farblose Blättchen aus A. F. 36—37°. (LIEBIGs Ann. **357**. 313—83. 21/11. [22/8.] 1907.) POSNER.

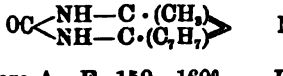
Adolf Sonn, *Über Benzylaminoaceton*. Im Anschluß an ältere Arbeiten GABRIELs hat Vf. den Benzylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, durch Schütteln in 3 Mol.-Gew. 2½%ig. KOH gel., dann 24 Stdn. HNO_2 einwirken lassen u. mit verd. H_2SO_4 den entstandenen *Isonitrosobenzylacetessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$, gefällt. Die Rohausbeute an bald erstarrendem Prod. betrug hierbei 80—90% der Theorie. — Nach der Reduktion mit $SnCl_2$ (+Sn) und kons. HCl wurde mit H_2S entzinnt u. im Vakuum bei 45° eingedampft. Das zurückbleibende *salzsaure α-Benzyl-α-aminoaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2,HCl$, krystallisierte aus A. + Ä. in Blättchen, die bei 124° sinterten, bei 126—127° schm.; sll. in W., A., unl. in Ä.; reduziert FEHLINGsche Fl., sowie alkal. Ag- u. Hg-Salzlagg. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Spießförmige, orangefarbene Krystalle; F. 185—186° unter Zers. — Au-Salz, $C_{10}H_{13}ON \cdot HAuCl_4$. Rotbraunes, bald krystallinisch erstarrendes Öl; F. 136° nach voraufgehendem Sintern. — Pikrat, $C_{10}H_{13}ON$, $C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Oktaeder, F. 147°. — Beim Erwärmen mit Rhodankalium liefert die wss. Lsg. des salzsauren Aminoketons das *Methylbenzylimidazolyl-μ-mercaptan* (I. oder II.); Blättchen aus Alkohol, die sich bei ca. 260° zers.; wl. in h., unl. in k. W.; schmeckt bitter; $PtCl_4$ färbt die saure Lsg. tief dunkelrot, mit $AuCl_3$ entsteht ein rotbrauner Nd., mit kons. H_2SO_4 entwickelt sich SO_2; HNO_3 oxydiert zu *α,β-Methylbenzylimidazol* (III.). Nadelbüschel aus verd. A.; F. 132°; ll. — Au-Salz,

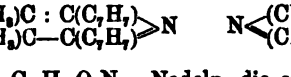
I. 

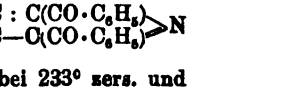
II. 

III. 

$C_{11}H_{12}N_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe, wl. Nadeln; F. 157°. — Pikrat, $C_{11}H_{12}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln aus verd. A.; F. 147°. — *α-Methyl-β-benzimidazolon* (IV.), aus salzsaurem Benzylaminoaceton u. K-Cyanat in wss. Lsg.; Blättchen aus A., die sich von 220° ab bräunlich färben und bei 270° schm. — Wird eine kons., wss. Lsg. des salzsauren Aminoketons unter Eiskühlung mit NaOH versetzt, so färbt sie sich intensiv gelb und scheidet bald ein gelbliches Harz aus; letsteres oxydiert sich langsam von selbst, weit rascher mit $FeCl_3$ in verd. H_2SO_4 zum *2,5-Dimethyl-3,6-dibenzylpyrazin* (V.). Stäbchen aus A.; F. 97—98°; unl. in W., ll. in A., Ä. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{20}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rotgelbe Krystalle; F. 197—198°. — Au-Salz, $C_{20}H_{20}N_2 \cdot HAuCl_4$. Rhombische Prismen aus A.; F. 164—165° unter Schäumen. — Pikrat, $C_{20}H_{20}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus A.; F. 125—126°. — Von CrO_3 in Eg. wird die Base V. zum *2,5-Dimethyl-3,6-dibenzoylpyrazin* (VI.) oxydiert; Blättchen

IV. 

V. 

VI. 

aus A.; F. 159—160°. — *Dioxim*, $C_{20}H_{18}O_2N_4$. Nadeln, die sich bei 233° zers. und in A., Aceton, Essigester, ll., in Ä. swl., in Bzl. unl. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4666—70. 7/12. [11/11.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

L. Golodetz, *Über den Salicylsäureester des Cholesterins*. Vf. berichtet über den unter Leitung von **Unna** dargestellten *Cholesterinsalicylsäureester*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{26}H_{43}$. Man verreibt die Komponenten, erhitzt 4 Stdn. lang auf 160—170°, kocht und wäscht das zerkleinerte Rk.-Prod. mehrfach mit h. A. von 90 Vol.-%

und krystallisiert aus Chlf., Ä. oder, am besten, aus Ä. + A. um. Große Krystalle vom F. 173°; wl. in A. (ca. 1 : 500); viel leichter in Ä. und Chlf.; 50 Tle. Ä. + 50 Tle. Ä. lösen in der Wärme 1 Tl. Ester. Durch 2-stdg. Kochen mit alkoh. n. KOH findet vollständige Verseifung statt. (Chem.-Ztg. **31**. 1215. 7/12. 1907. Hamburg. Dr. UNNAs Dermatologicum.) JOST.

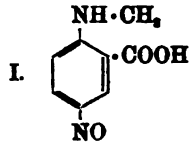
T. Bishop Tingle und **B. F. Lovelace**, *Intramolekulare Kondensation der Phthalanilsäure und einiger verwandter Verbindungen. II.* TINGLE u. CRAM (Amer. Chem. Journ. **37**. 596; C. **1907**. II. 393) haben gezeigt, daß Succinanilsäure sich mit Anilin leicht unter B. des Anilids vereinigt, während Phthalanilsäure nur schwierig in das Anilid übergeführt werden kann u. im allgemeinen bei Ggw. von Anilin und A. in Phthalanil übergeht. Vff. berichten über eine Fortsetzung dieser Verss. Anilin kann in dreierlei Weise auf Phthalanilsäure einwirken. Erstens könnte die Carboxylgruppe reagieren, so daß phthalanilsaures Anilin entsteht. Am Modell ist ersichtlich, daß diese Verb. unbeständiger sein muß, als die freie S. und leicht W. und Anilin abspalten kann. Zweitens könnte die CO-Gruppe reagieren und eine Orthoverb., $C_6H_4[C(OH)(NHC_6H_5)_2]CO_2H$, entstehen, und drittens könnte das Anilinsalz dieser Orthoverb. gebildet werden. Auch die letzteren Verbb. müßten sehr unbeständig sein. Da bei der Einw. tertiärer Basen, wie Pyridin u. Chinolin, bei denen nur Salzbildung, aber kein Angriff der CO-Gruppe möglich ist, aus Phthalanilsäure unter ähnlichen Bedingungen quantitativ Phthalanil gebildet wird, so muß angenommen werden, daß die intramolekulare Kondensation unter intermediärer B. des Anilinsalzes verläuft. Entsprechende Resultate wurden bei der Einw. von Anilin, β-Naphthylamin, Pyridin u. Chinolin auf Phthalsäure-β-naphthylamid und auf Phthalsäurebenzylamid erhalten.

Experimentelles. *Phthalsäure-β-naphthylamid*, $C_6H_4(CONHC_{10}H_7)CO_2H$, wurde dargestellt durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid und β-Naphthylamin im Ölbade und Einw. alkoh. KOH auf das gebildete Phthal-β-naphthylimid. Durch Anilin, Chinolin u. Pyridin wird es bei 100° in *Phthal-β-naphthylimid*, $C_6H_4(CO)_2NC_{10}H_7$, übergeführt. Beim Erhitzen mit β-Naphthylamin (in Bzl.) auf 100° wird eine in A. l., bei 250° unter Zers. schm. Verb. gebildet, die wahrscheinlich *Phthaldi-β-naphthylamid*, $C_6H_4(CONHC_{10}H_7)_2$, darstellt. Beim Erwärmen mit Benzylamin entsteht sowohl bei 65°, als auch bei 100° *Phthaldibenzylamid*, $C_6H_4(CONHCH_2C_6H_5)_2$, farblose Nadeln (aus A.), F. 178 bis 179°.

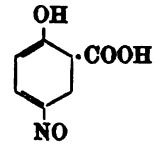
Phthalsäurebenzylamid, $C_6H_4(CONHCH_2C_6H_5)CO_2H$ (B. analog, wie bei dem β-Naphthylaminderivat, F. 154°), wird durch Anilin bei 65 u. 100°, durch Chinolin und Pyridin bei 100° in *Phthalbenzylimid*, $C_6H_4(CO)_2NCH_2C_6H_5$, übergeführt. Bei der Einw. von β-Naphthylamin entsteht bei 100° eine Verb., F. 180—185°, die wahrscheinlich Phthal-β-naphthylimid darstellt. Beim Erwärmen mit Benzylamin wird sowohl bei 65°, als auch bei 100° *Phthaldibenzamid*, $C_6H_4(CONHCH_2C_6H_5)_2$, gebildet. (Amer. Chem. Journ. **38**. 642—52. Nov. [Juli] 1907. Toronto, Kanada. MC MASTER Univ.) ALEXANDER.

J. Houben u. **Walter Brassert**, *Über Chinonoximcarbonsäure.* Wie bekannt, verlieren p nitrosierte Arylamine beim Kochen mit Alkalien den Aminrest u. gehen in (unbeständige) p-Nitrosophenole über, die dann leicht in p-Chinonoxime umgewandelt werden können. Diese Rk. läßt sich unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auf die *p-Nitroso-N-methylanthranilsäure* (I.) übertragen, welche auf dem gleichen Wege über die Zwischenstufe II. die Chinonoximcarbonsäure (III.) liefert; letztere ist als β-Ketonsäure sehr zersetzlich, indem sie leicht infolge der „Ketonspaltung" CO_2 verliert; ob sie auch die „Säurespaltung" erleiden kann, die in diesem Fall

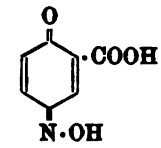
mit einer Aufsprengung des Benzolringes verbunden sein müßte, steht noch nicht fest. — Aus der *N-Methylanthranilsäure* bildet sich beim Nitrosieren in wss.-mineralsaurer Fl. die bei 129° schm. *o-Methylnitrosaminobenzoesäure*, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; bleibt diese in der zur Lsg. eben genügenden Menge mit HCl in Eis gesättigten A. oder Eg. so lange stehen, bis der ausfallende, gelbe Nd., das *Chlorhydrat der 5-Nitroso-N-methylanthranilsäure*, sich nicht mehr vermehrt, so gewinnt man aus letzterem mit der äquivalenten Menge Sodalsg. die freie S. I. Dunkel-



I.



II.



III.

grüne, blau schimmernde Prismen oder Blättchen aus A., grüne Nadeln aus Eg., die sich oberhalb 100° langsam dunkel färben und dann plötzlich vollständig zers.; swl. in Ä., unl. in PAe. (dementsprechend läßt sich manchmal beigemischte Methylanthranilsäure durch Extrahieren mit PAe. oder Lg. rasch entfernen). In mineralsaurer, wie in alkal. Lsg. ist die S. leicht reduzierbar unter B. eines farblosen, sich an der Luft jedoch rasch bläuenden Prod., das schon in geringer Menge W. intensiv blau färbt; bei der Kondensation mit β-Naphthol entsteht eine tief violettblaue Verb. — Besonders schön (in grünen, atlasglänzenden Blättern) krystallisieren die *Ester* der Nitrosomethylanthranilsäure, die auch, im Gegensatz zur S. selbst, scharfe FF. besitzen.

Die *Darst. der Benzochinonoximcarbonsäure* (III.) gelingt nur beim Innehalten der folgenden Vorschrift: 3 g der S. I. werden in 80 ccm W. + 20 g Soda gel. und dann unter Einleiten von CO_2 1 Stde. gekocht; nach dem Erkalten wird mit 150 ccm verd., eiskalter H_2SO_4 vermischt und der dunkelgrüne, amorphe oder pulvrigkrystallinische Nd. in Ä. aufgenommen; bei vorsichtigem Eindampfen der über Na_2SO_4 getrockneten Lsg. erhält man dann etwa 90% der theoretischen Menge Chinonoximcarbonsäure, die sich bei raschem Umlösen aus W. in breiten, dunkelgrünen Nadeln ausscheidet. Versucht man, die wss. Lsg. durch Papier zu filtrieren, so erfolgt unter Aufbrausen und Auftreten eines Geruchs nach Caprinsäure Zers.; die Benzollsg. der S., welche diese in dunkelgrünen Schuppen ausfallen läßt, ist dagegen filtrierbar und auch sonst beständiger. Langsam erhitzt, zers. sich die S. bei 156°, rasch erhitzt, bei 162—163° mit explosionsartiger Heftigkeit; der Luftsauerstoff verändert die Lsgg. unter Abscheidung schmutzigbrauner Flocken; mit Semicarbazid, Phenylhydrazin (2 Mol.), Hydroxylamin und Anilin erfolgt rasche Umsetzung, deren Prodd. jedoch noch nicht näher untersucht sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4739—43. 7/12. [14/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Heinrich Wieland u. **Hans Stenzl**, *Über Phenylisocrotophenon*. Zu diesem neuen Vertreter der bisher nur wenig bekannten *β,γ-ungesättigten Ketone* sind Vff., nachdem die Darst. desselben aus der Phenacylzimtsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(COOH) : CH \cdot C_6H_5$, durch CO_2-Abspaltung von THIELE (LIEBIGS Ann. **306**. 123; C. **99**. II. 38) vergeblich versucht worden war, auf folgendem Wege gelangt: Das *1,4-Diphenylbutadien-(1,3)*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, addiert 2 Mol. Stickstoffdioxyd in 1,4-Stellung unter B. von *1,4-Diphenyl-1,4-dinitrobuten-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$; letzteres verliert bei der Einw. von Alkalien 1 Mol. salpetrige S. u. geht glatt in *1,4-Diphenyl-1-nitrobutadien-(1,3)*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, über, wobei die Doppelbindung wieder in ihre ursprüngliche Stellung zurückwandert.

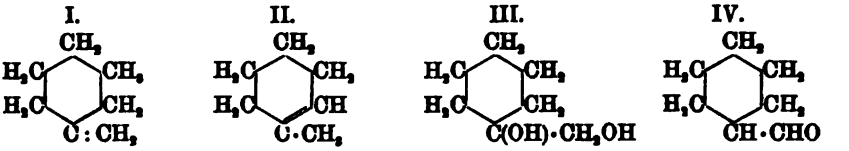
Verss., aus diesem doppelt ungesättigten Nitrokörper das zugehörige Amin durch Reduktion zu gewinnen, schlugen fehl; dagegen entstand, sehr wahrscheinlich unter primärer B. des *Oxims* $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, bei der Anwendung von $SnCl_2 + HCl$, das gesuchte *Phenylisocrotophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. — Von den drei *isomeren α,δ-Diphenylbutenonen* ist bisher nur die Verb. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (aus Phenylaceton und Benzaldehyd), bekannt; von dieser ist das neue Keton verschieden. Da ferner mit Rücksicht auf dessen Fähigkeit, unter Enolisation Salze zu bilden, auch das Vorliegen des *α,β*-ungesättigten Ketons $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ unmöglich ist, so bleibt nur die obige Formel für das Phenylisocrotophenon übrig, die auch mit den Anschauungen THIELES über *Partialvalenzen* im Einklang steht, nach welchen unter den Isomeren das System R=R—R=R—R als das am meisten begünstigte erscheint; auch die Voraussage THIELES, daß die *β-γ*-ungesättigten Ketone infolge des leichten Übergangs in die Enolform: —C(=O)·CH$_2$·CH=CH· ⟶ —C(OH)=CH·CH=CH· sich im Verhalten den *1,3-Diketonen* nähern sollten, hat sich erfüllt. Ebenso wie bei den letzteren sind die Alkalisalze des Phenylisocrotophenons intensiv gelb gefärbt u. lassen sich leicht hydrolytisch spalten; sie zeigen die $FeCl_3$-Rk. und scheiden mit Cu-Acetat ein Kupfersalz aus, aus dem sich bei der Wegnahme des Metalls die Ketoform zurückbildet. Durch CH_3J können sie direkt methyliert, durch $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ benzoyliert werden. Das Benzoylderivat des Phenylisocrotophenons ist allerdings wesentlich schwächer als die Alkalisalze gefärbt, und zeigt (im Gegensatz zu den *O*-Acylderivaten der 1,3-Diketone) keine Neigung, sich zum *C*-Acylderivat zu isomerisieren. Bemerkenswert ist der stark *auxochrome Charakter des Hydroxyls* beim Diphenylbutadien; die Tatsache, daß die Alkalisalze soviel intensiver gefärbt sind als das Acylderivat, deutet darauf hin, daß das Enolion als solches für die Farbvertiefung in Betracht zu ziehen ist; ferner liegt hierin — ähnlich wie dies bei den Derivaten gewisser Chinonoxime der Fall ist — ein Widerspruch gegen den von HANTZSCH aufgestellten Satz, daß analoge Salze u. Acylderivate gleich gefärbt seien. — Infolge der Strukturähnlichkeit mit dem Glutaconsäureester, ROOC·CH:CH·CH$_2$·COOH, läßt sich das Phenylisocrotophenon in seiner Methylengruppe leicht mit Amylnitrit, Äthylnitrat, Aldehyden, Benzoldiazoniumsalzen oder Nitrosodimethylanilin kondensieren. — Brom wird, ebenso wie bei den 1,3-Diketonen, unter HBr-Entw. aufgenommen.

Das *1,4-Diphenyl-1,4-dinitrobuten-(2)* entstand durch Zutropfen einer Ä.-Lg.-Lsg. des Stickstoffdioxyds zu einer stark gekühlten äth. Lsg. von *1,4-Diphenylbutadien-(1,3)*; zu sechszackigen Sternchen vereinigte Nädelchen aus Bzl. + Ä. oder Lg.; F. 158° unter Zers.; sll. in Chlf., Bzl., Aceton, schwerer in Eg., A., wl. in Ä., unl. in Lg. — In den orangegelben sirupösen Mutterlaugen finden sich reichliche Mengen eines öligen, wahrscheinlich stereoisomeren Diphenyldinitrobutens, sowie eine amorphe, in Alkalien mit blutroter Farbe l. S. — Die Umwandlung des Dinitrokörpers in *Diphenyl-1,4-nitro-1-butadien-(1,3)* verläuft fast quantitativ, wenn man eine äth. Suspension auf verd. wss. Ammoniak schichtet und unter öfterem Durchschütteln einige Stunden stehen läßt; goldgelbe, vierseitige Säulen aus Eg. oder A.; F. 111—112°; sll. in Aceton, ll. in Bzl., Chlf., sll. in Eg., Ä., wl. in h. A.; die tiefrote Lsg. in kons. H_2SO_4 wird bald schmutzigbraun. — Bei der Überführung in *Phenylisocrotophenon* sind die von den Vff. angegebenen Bedingungen genau einzuhalten, weil sonst Verharzung eintritt; zu Kugeln geballte Nädelchen aus wenig, Spieße aus viel A.; F. 93°; ll. in Chlf., Bzl., Aceton, h. Alkoholen; sll. in Ä., swl. in Lg., unl. in W.; gibt keine $FeCl_3$-Rk.; Lsg. in kons. H_2SO_4 farblos; $KMnO_4$ wird sofort zerstört, doch ließ sich statt der erwarteten Benzoylessigsäure auch

beim Arbeiten mit der berechneten Menge in Aceton nur *Benzoesäure* isolieren. — Auf Zusatz von wss. NaOH färbt sich die alkoh. Lsg. sofort tief grünstichiggelb; durch Zugeben von viel (oder, falls man das freiwerdende Keton immer wieder durch Ausäthern entfernt, auch schon durch wenig) W., sowie beim Einleiten von CO_2 tritt unter Entfärbung der Fl. Hydrolyse ein; die Isomerisationsgeschwindigkeit des sich vorübergehend bildenden Enols ist so groß, daß sein Nachweis mittels $FeCl_3$ nicht gelang; wohl aber fiel ein tiefrotes Fe-Salz aus, wenn $FeCl_3$ zu der mit einer Spur Alkali versetzten Ketonlsg. hinzugegeben wurde. Das braunrote Cu-Salz wird durch Essigsäure zerlegt. Das Na-Salz fiel unter starker H-Entw. aus, wenn in die trockne Ä.-Lsg. des Ketons Na-Draht eingetragen wurde; gelbbraune Flocken, die durch W. momentan zerlegt werden, sich aber in A. mit tiefgelber Farbe unzers. lösen. Die Abhängigkeit der Enolisationsfähigkeit von der Temperatur ließ sich am besten am NH_4-Salz zeigen: Erwärmt man dessen tiefgelbe alkoh. Lsg., so wird sie nahezu farblos, um beim Abkühlen sich von neuem zu färben. — *O-Benzoylphenylisocrotophenon*, $C_6H_5 \cdot C(O \cdot COC_6H_5) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus den berechneten Mengen Keton und Alkali durch Schütteln mit Benzoylchlorid in eisgekühltem Aceton oder Pyridin leicht darstellbar; hellgelbe Körner aus Aceton; F. 128—129°; ll. in Chlf., Bzl., schwerer in Eg., h. A., mäßig l. in Ä., h. Lg.; ist in Alkalien unl. und gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, wird aber durch alkoh. Kali rasch in Benzoesäure und das tiefgelbe Enolsalz gespalten; die Isomerisation zum *C*-Benzoylderivat, dem Styryldibenzoylmethan, $(C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, gelang weder mit K_2CO_3 in Essigester, noch durch 4-stünd. Kochen mit Na in Bzl. — Beim Zutropfen von alkoh. Kali zu einer h., Methyljodid enthaltenden Lsg. des Phenylisocrotophenons in Methylalkohol fiel das *Methylderivat* als gelbes Öl aus. — *Phenylisocrotophenonoxim*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Prismen aus wenig Bzl., die bei 101° trübe und bei 106° klar schm.; ll. in A., Chlf., schwerer in Bzl., swl. in Lg., W.; Lsg. in NaOH farblos; wird durch kurzes Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 gespalten. — Durch 4 stünd. Erwärmen mit Benzaldehyd u. etwas Piperidin ging das Keton in *Dibenzalpropiophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, über; hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus A.; F. 117°; unl. in alkoh. Kali; Lsg. in kons. H_2SO_4 tief orangegelb. — Das Na-Salz des *Isonitrosophenylisocrotophenons*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot ONa) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, fiel beim Behandeln der äth. Lsg. des Ketons mit Amylnitrit und Na als gelber, in W. mit gleicher Farbe nur partiell l. Nd. aus, der durch Alkali leicht in Benzoesäure und *Zimtsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CN$, gespalten wurde. — Das *Kuppelungsprodukt des Phenylisocrotophenons mit Diazobenzol* in alkal. Lsg. schied sich in dunkelroten Flocken aus. — Beim Zufügen von 2 Mol. *Brom* zur Bzl.-Lsg. des Phenylisocrotophenons trat rasch HBr-Entw. ein, u. beim Verdampfen der Lsg. im Vakuum hinterblieb eine farblose Verb., die aus viel A. in fächerartig gruppierten Nadeln vom F. 82° krystallisierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4825—33. 7/12. [25/11.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Al. Faworski u. I. Borgmann, *Zur Frage über isomere Umwandlungen.* Die Vff. haben das *Methylencyclohexan* (I.) eingehend untersucht; dieser KW-stoff ist zwar schon von SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 350 (?); C. **1905**. I. 742), WALLACH (LIEBIGS Ann. **347**. 329; C. **1906**. II. 599), sowie von ZELINSKY u. GUTT (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1289) beschrieben, aber, wie sich aus den Unterss. der Vff. ergibt, nicht in reinem Zustande abschieden, vielmehr im Gemisch mit dem Methylcyclohexan-(1,2) (II.) erhalten worden. — Zur Dest. des KW-stoffs wurde zunächst das Phenol nach SABATIER zu Cyclohexanol (F. 20°; Kp. 161°) reduziert, dieses mittels kons. HBr in das entsprechende Bromid (Kp. 163—165,5°; D_4^{0}. 1,3604) übergeführt. Aus dem Bromid wurde mittels Mg und Oxymethylen in

äth. Lsg. das *Cyclohexylcarbinol*, $C_7H_{14}O$, erhalten; Kp_{754}. 184—186°, D_0^0. 0,9445. — *Acetat*. Kp_{740}. 199—201° — Der Alkohol gab mit HJ das entsprechende *Jodid*, $C_6H_{11} \cdot CH_2J$; Kp_{20}. 102—104°; Kp_{743}. 213°, D_0^0. 1,555. — Durch Kochen des Jodids mit alkoh. KOH wurde neben dem gemischten Äther des Cyclohexylcarbinols das *Methylencyclohexan* (I.) erhalten; Kp_{760}. 102—103°, D_0^0. 0,8184. — Mit Br in Äther lieferte der KW-stoff das *Dibromid*, $C_7H_{12}Br_2$; Kp_{17}. 121,5—123°; D_0^0. 1,7156. — Dieses ging beim Erwärmen mit 10%ig. K_2CO_3-Lsg. in das *α-Glykol*, $C_7H_{14}O_2$ (III.)



über; Tafeln aus A. + Ä., F. 76°. — Aus dem Glykol wurde durch Erhitzen mit 1%ig. wss. H_2SO_4 der *Aldehyd* (IV.) gewonnen, der auch bei der Einw. von PbO u. W. auf das Dibromid entstand. Durch diese Reaktionsfolge ist die Konstitution des Dibromids und damit auch die des KW-stoffs C_7H_{12} als Methylencyclohexan bewiesen. — Aus dem KW-stoff wurde durch HCl und $NaNO_2$ das *Nitrosochlorid*, $C_7H_{12}ONCl$, erhalten; Tafeln (aus Bzl.), schm. bei langsamem Erhitzen bei 118°, bei schnellem Erhitzen bei 145° unter Zers. — Aus dem Nitrosochlorid und Piperidin wurde das *Piperidid*, $C_7H_{12}ON \cdot NC_5H_{10}$, erhalten; Krystalle aus A., F. 127,5—128°. — Durch $KMnO_4$ ließ sich der KW-stoff zu dem oben erwähnten α-Glykol und Adipinsäure oxydieren.

Die Umwandlung des Methylencyclohexans in Methylcyclohexen-(1,2). Der von ZELINSKY u. GUTT aus dem Jodid des Cyclohexylcarbinols durch Chinolin erhaltene KW-stoff C_7H_{12} vom Kp. 110°, der von den genannten Autoren als Methylencyclohexan aufgefaßt wird, ist seiner Siedetemperatur nach vermutlich das von MARKOWNIKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 58; C. **1904**. I. 1213) beschriebene Methylcyclohexen-(1,2) (II.). Seine B. bei obiger Rk. kann durch die Einw. von Chinolin oder Chinolinjodhydrat auf das primär entstandene Methylencyclohexan erklärt werden. Der Vers. bestätigt diese Annahme. Während das Methylencyclohexan beim Kochen mit Chinolin allein nicht verändert wird, gibt es mit Chinolin + Chinolinjodhydrat einen KW-stoff C_7H_{12}, der sich durch seinem Kp. (110°) u. sein Nitrosochlorid (F. 97,5) als das Methylcyclohexen-(1,2) von MARKOWNIKOW erwies, und dessen Bildungsweise bei dieser Rk. sich nach folgendem Schema erklärt läßt: $C_6H_{10}:CH_2 \longrightarrow C_6H_{10}J \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_9 \cdot CH_3$. — Der von SABATIER durch Erhitzen von Cyclohexylcarbinol mit $ZnCl_2$ erhaltene KW-stoff C_7H_{12} vom Kp. 105° ist wahrscheinlich ein Gemisch gewesen.

Durch Zers. der Cyclohexanessigsäure haben WALLACH, sowie ZELINSKY und GUTT einen KW-stoff C_7H_{12} von Kp. 105—106°, bezw. 106—107° erhalten. Dieser liefert bei der Oxydation nach WALLACH das oben beschriebene α-Glykol, $C_7H_{14}O_2$, nach ZELLINSKY u. GUTT neben dem Lacton das Cyclohexanon und die δ-Acetylvaleriansäure. Diese Oxydationsprodd. deuten darauf hin, daß in dem obigen KW-stoff ein Gemisch von Methylencyclohexan und Methylcyclohexen-(1,2) vorgelegen hat. Hierfür spricht auch seine Bildungsweise. Bei dem allmählichen Zerfall der Cyclohexylessigsäure entsteht nämlich primär das Methylencyclohexan, dieses addiert zum Teil die Elemente der S. unter B. eines Esters, der sich dann unter B. des Methylcyclohexens-(1,2) zersetzt:

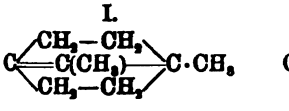
$$C_6H_{10}:CH_2 \longrightarrow C_6H_{10}(O \cdot CO \cdot C_7H_{11}) \cdot CH_2 \longrightarrow C_6H_9 \cdot CH_3.$$

Diese Annahme wird durch die Verss. von ZELINSKY u. GUTT selbst bestätigt,

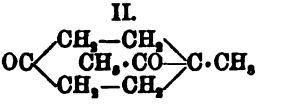
die nach ihrer Ansicht verschiedene KW-stoffe C_7H_{12} vom Kp. 106—107°, bezw. 110° erhielten, je nachdem sie die Säure im offenen Gefäße oder im Rohr bei 300° sera. Im ersten Falle erhielten sie aber ein Gemisch von KW-stoffen, indem ein Teil des primär entstandenen Methylencyclohexan der Einw. der S. entzogen wird, im zweiten Falle bleibt dieser KW-stoff mit der noch unzers. S. in Berührung und erleidet eine faßt vollständige Isomerisation in das Methylcyclohexen-(1,2). Um Aufklärung über das Verhalten des Methylencyclohexan gegen S. bei höherer Temperatur zu erhalten, wurde dieser KW-stoff mit Benzoesäure im Rohr auf 150°, bezw. 170° erhitzt, und hierbei das Methylcyclohexen-(1,2) als hauptsächliches Reaktionsprodukt erhalten. — Eine Isomerisation des Methylencyclohexans durch alkoh. Kalilauge tritt nicht ein, da es beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf 170° unverändert bleibt. — Die Auffassung des von den Vff. dargestellten KW-stoffs vom Kp. 102—103° als bicyclische Verb., wie dies von ZELINSKY u. GUTT geschehen ist, wird als irrtümlich zurückgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4863—75. 7/12. [25/11.] 1907. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

F. W. Semmler u. **K. Bartelt**, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Derivate des Santens C_9H_{14}, und Darstellung eines neuen bicyclischen, gesättigten Systems, des Bicyclo-(2,2,2)-octans).* Für das sich im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles findende *Santen* hat SEMMLER (S. 132) die Formel I. aufgestellt, nach welcher dieser KW-stoff bicyclisch einfach ungesättigt ist, aber in naher Beziehung zu dem tricyclischen System der Teresantalsäure steht, die in dem gleichen Naturprod. vorkommt. — Falls Formel I. für das Santen zutraf, erschien es möglich, aus dem bei der Einw. von Ozon auf den KW-stoff sich bildenden *Diketon* II. durch intramolekulare Wasserabspaltung zwischen dem Ringcarbonyl und den Methyl der $CH_3 \cdot CO$-Gruppe zu dem *bicyclischen, ungesättigten Keton III.* zu gelangen; dies konnte nun tatsächlich durch 10 Min. langes Kochen mit verd. alkoh. $NaOC_2H_5$-Lsg. erreicht werden, wenn auch die Ausbeute durch partielle Verharzung u. wohl auch infolge einer sterischen Hinderung, die sich bisher bei allen Verss., derartige bicyclische Systeme zu synthetisieren, geltend gemacht hat, eine mangelhafte war. Das *1-Methyl-bicyclo-(2,2,2)-octen-(5)-on-(7)* (III.) zeigt folgende Konstanten: Kp. 100 bis 105°; D^{20}. 1,01; n_D = 1,50387; Mol.-Refrakt. 40,26, ber. für $C_9H_{12}O$ 39,12; das *Semicarbazon*, $C_9H_{12} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, schm. bei 205°.

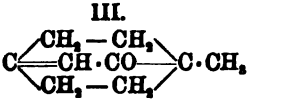
I.



II.

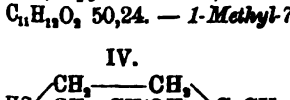


III.

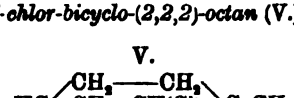


Die Umwandlung des Diketons II. in das neue bicyclische System gelingt weit glatter, wenn man mit der Kondensation gleichzeitig eine Reduktion verbindet und in eine sd. alkoh. Lsg. des Diketons langsam Natrium einträgt; man gewinnt dann das *1-Methyl-bicyclo-(2,2,2)-octanol-(7)* (IV.) als Öl vom Kp_9. 98—100°; D^{20}. 1,001; n_D = 1,49668; Mol.-Refrakt. 40,98, ber. für $C_9H_{16}O$ 40,85; wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen. — Dafür, daß ein sekundärer, neben der OH-Gruppe kein tertiäres H-Atom enthaltender Alkohol vorliegt, spricht auch, daß die Verb. IV. durch Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat quantitativ in das *Acetat*, $C_{11}H_{18}O_2$, übergeführt wird; Kp_9. 104—106°; D^{20}. 1,011; n_D = 1,47151; Mol.-Refrakt. 50,41, berechnet für $C_{11}H_{18}O_2$ 50,24. — *1-Methyl-7-chlor-bicyclo-(2,2,2)-octan* (V.), entsteht beim Zutropfen

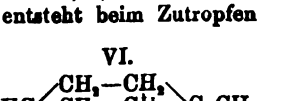
IV.



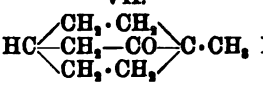
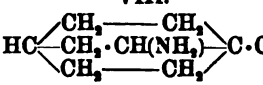
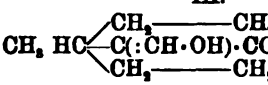
V.



VI.

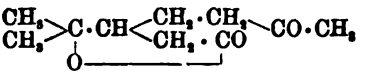
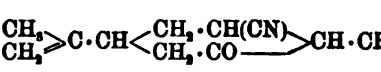


einer petrolätherischen Lsg. des Alkohols IV. zu mit PAe. überschichtetem PCl_5; Kp_9. 82—84°; D^{20}. 1,019; n_D = 1,49097. — Mittels Na + A. läßt sich das Chlorid zum *1-Methyl-bicyclo-(2,2,2)-octan* (VI.) reduzieren, das jedoch vielleicht noch nicht in völlig reiner Form vorliegt, da der gleichzeitig entstehende Äthyläther des Alkohols IV. durch Fraktionieren nur sehr schwer abzutrennen ist. Der KW-stoff siedet bei 149—151°; D^{20}. 0,875; n_D = 1,46900; Mol.-Refrakt. 39,2, ber. für C_9H_{16} 39,33. — Von CrO_3 in Eg. wird der Alkohol IV. glatt zum *1-Methyl-bicyclo-(2,2,2)-octanon-(7)* (VII.) oxydiert; Kp_9. 91—94°; D^{20}. 1,002; n_D = 1,48950; Mol.-Refrakt. 39,80, ber. für $C_9H_{14}O$ 39,51. — *Semicarbason*, C_9H_{14} : N·NH·CO·NH_2. Krystalle aus Methylalkohol; F. 214°. — *Oxim*, C_9H_{14} : N·OH. Kp_{10}. 132—135°; D^{20}. 1,051; n_D = 1,52058; Mol.-Refrakt. 44,30, ber. für $C_9H_{15}ON$ 43,83. — Bei der Reduktion mit Na + A. liefert das Oxim das *1-Methyl-7-aminobicyclo-(2,2,2)-octan* (VIII.) als mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, welches, über das Oxalat gereinigt, den Kp_9. 76—77° zeigt; D^{20}. 0,940; n_D = 1,49097; Mol.-Refrakt. 42,82, ber. für $C_9H_{17}N$ 42,82. — Pikrat, $C_9H_{17}N$, $C_6H_3O_7N_3$. F. 206°. — Bringt man auf eine äther., mit Na versetzte und auf 0° abgekühlte Lsg. des Ketons VIII. Isoamylformiat zur Einw., fügt nach 12 Stdn. Eiswasser hinzu, entfernt Verunreinigungen etc. durch Ausäthern u. säuert die alkal. Fl. an, so erhält man die *Oxymethylenverb. IX.* als Öl vom Kp_{11}.

VII.  VIII.  IX. 

114—116°; D^{20}. 1,098; n_D = 1,5263; Mol.-Refrakt. 46,41, ber. für $C_{10}H_{14}O$ 45,34 (das hier besonders große Inkrement ist auf die Nachbarstellung der CO-Gruppe zur Doppelbindung zurückzuführen); färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv violett. — Unter den physikalischen Daten der eine Aneinanderlagerung zweier Sechsringe darstellenden Bicyclo-(2,2,2)-octanverbb. liegen Dichte und Kp. höher als bei analogen Ringen, z. B. bei den *Camphderivaten*, die sich vom Bicycloheptan ableiten, das durch Vereinigung zweier Fünfringe entsteht. Das gesättigte bicyclische System der ersteren steht in naher Beziehung zu dem einen bicyclischen Kern der *Chinaalkaloide* — ein neuer Fall, der auf ähnliche Konstitution bei den Bestandteilen *ätherischer Öle* und gewissen *Alkaloiden* hinweist. — Das von Barbier u. Grignard (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 255; C. **1907**. II. 1069) durch *Dest. des Anhydrids der Menthandicarbonsäure-(1,8)* gewonnene *Keton* $C_{11}H_{16}O$, für welches seine Entdecker auch eine Bicyclooctanformel in Betracht ziehen, dürfte auf Grund seiner physikalischen Daten zur Campherreihe gehören. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4844—49. 7/12. [27/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Stelzner.

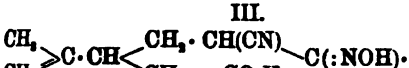
Arthur Lapworth u. **Elkan Wechsler**, *Die Reaktion zwischen Cyandihydrocarvon, Amylnitrit und Natriumäthylat.* II. Teil. *Die Konstitution der Produkte.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **91**. 977; C. **1907**. II. 537.) Die früher beschriebenen Verbb. geben bei der Einw. von Ferrohydroxyd in Ggw. von Alkali NH_3 ab. Aus der als „Lactonsäure" bezeichneten Verb. $C_{11}H_{17}O_3N$ entsteht hierbei eine neutrale Verb. $C_{10}H_{16}O_3$, welche identisch ist mit d-Methoäthylheptanonolid (I.). Der Vergleich mit dem Cyandihydrocarvon (II.) läßt erkennen, daß das Amylnitrit nicht,

I.  II. 

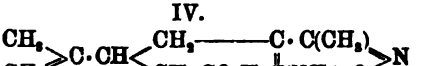
wie gewöhnlich in Ggw. von Natriumäthylat, die ·CO·CH_2-Gruppe angegriffen hat, sondern unter Ringsprengung primär eine Oximsäure (III.) gebildet hat, ein Ver-

halten, das auch von anderen cyclischen Ketonen mit der Gruppe $:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot$ gezeigt wird; die Oximsäure isomerisiert sich aber als β-Cyanketoxim zu einem Isooxazolonimid, für das die Aminoform vorzuziehen ist (Aminosäure $C_{11}H_{16}O_3N_2$ IV.),

III.

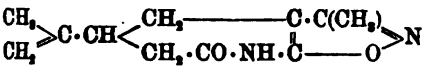


IV.

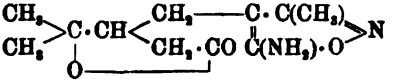


während das erste Rk.-Prod., das Lactam $C_{11}H_{14}O_2N_2$, bei dem völligen Fehlen von W. als inneres Anhydrid (V.) erhalten werden muß, dessen Übergang in die „Lactonbase" $C_{11}H_{16}O_3N_2$ (VI.) als B. des Lactons aus einer γ,δ-ungesättigten Säure erklärt

V.

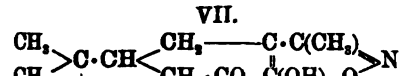


VI.

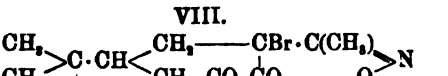


werden kann. Daß in dieser Verb. die NH_2-Gruppe enthalten ist, folgt aus der B. einer Benzalverb. beim Erhitzen mit Benzaldehyd. Durch Hydrolyse geht nun das Isooxazolonimid in das Isooxazolon (VII.) über, dessen Zus. $C_{11}H_{15}O_4N$ von der der „Lactonsäure" um H_2O verschieden ist, deren Verhalten über H_2SO_4 oder gegen Brom, das Verb. VIII. erzeugt, aber deutlich darauf hinweist, daß die Differenz auf

VII.



VIII.



ein Mol. relativ fest haftendes Krystallwasser zurückzuführen ist. Die Lactonsäure verhält sich gegen Reduktionsmittel wie andere Isooxazolone; beim langen Erhitzen mit verd. SS. zerfällt sie wie die Verbb., aus denen sie erhalten wird, in Hydroxylamin u. Methoäthylheptanonolid, das ohne Zweifel durch Abspaltung von CO_2 aus der primär entstehenden β-Ketonsäure gebildet wird.

Die „isomere Lactonbase" gibt beim Erhitzen mit verd. SS. rac. Methoäthylheptanonolid und ist selbst inaktiv. (Die frühere Angabe bezieht sich offenbar auf die „Lactonbase".) Da d-Methoäthylheptanonolid unter den Versuchsbedingungen nicht racemisiert wird, so muß die „isomere Lactonbase" die Racemverb. sein. Die Konstitution des „isomeren Lactams" konnte nicht aufgeklärt werden.

Experimentelles. Zu einer Lsg. der Lactonsäure in Eg. setzt man in Ggw. von Natriumacetat so lange Brom in Eg. hinzu, wie die Farbe des Br noch schnell verschwindet; auf Zusatz von W. scheidet sich das *Bromderivat* $C_{11}H_{14}O_4NBr$ (VIII.), farblose Krystalle aus A., F. 153° (Zers.), ab; es ist der Lactonsäure sehr ähnlich, ist aber unl. in Alkali u. gibt die Farbenrkk. nicht. — Bei der Oxydation mit verd. H_2SO_4 u. Kaliumdichromat nimmt die Lactonsäure 1 Atom Sauerstoff auf; das aus A. umkrystallisierte Prod. gibt Analysenwerte, die am besten durch die Formel $4(C_{11}H_{17}NO_5 + O) - 7H_2O$ ausgedrückt werden; es ist fast amorph, unl. in W., wl. in Chlf., Bzl., Ä., ll. in anderen Mitteln; beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren entstehen blaue Lsgg., mit konz. SS. gelbe Lsgg., die beim Verdünnen blau werden; durch Alkali im Überschuß werden die blauen Lsgg. gelb, beim Wiederansäuern langsam wieder blau. — Zu einer Lsg. von 18 g Lactonsäure in 600 ccm n. NaOH-Lsg. fügt man 36 g $FeCl_3$ in ca. 350 ccm W. und erhitzt das Gemisch, bis der Geruch nach NH_3 verschwindet; man filtriert, wäscht den Nd. mit h. W. wiederholt aus, dampft die Filtrate auf 200 ccm ein, kühlt ab, fügt 30 ccm konz. HCl hinzu und zieht mit Bzl. aus; dieses hinterläßt 96% der berechneten Menge an *d-Metho-*

äthylheptanonolid, $C_{10}H_{16}O_3$, Nadeln oder Tafeln aus W., F. 47—48°, Kp. ca. 300°, $[\alpha]_D$ = 59° (0,5252 g in 20 ccm der absol. alkoh. Lsg. bei 15°); gibt Ndd. mit essigsaurem Phenylhydrazin oder Semicarbazid, liefert CHJ_3 bei der Einw. von Jod u. Alkali, gibt bei der Oxydation Terpenylsäure (vergl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3216; C. **99**. I. 350; GODLEWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **31**. 203; C. **99**. I. 1241). — In der Mutterlauge der Lactonsäure bei ihrer Darst. aus der Lactonbase läßt sich Hydroxylamin in Form von Acetoxim nachweisen, während man derselben mittels Bzl. ebenfalls d-Methoäthylheptanonolid entziehen kann. — Bei der Hydrolyse der „isomeren Lactonbase" mit der 15-fachen Menge n.-H_2SO_4 während 5 Stdn. und darauffolgender Oxydation mit Ferrohydroxyd in Ggw. von Alkali kann man der filtrierten und angesäuerten Lsg. durch Chlf. ein leicht erstarrendes Öl entziehen, das sich identisch erwies mit dem r-Methoäthylheptanonolid von TIEMANN u. SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1778), farblose Nadeln aus Ä., F. 63°. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Lactonbase u. Benzaldehyd auf dem Wasserbad während 3 Stdn. entsteht die *Benzalverb.* $C_{18}H_{20}O_3N_2$, fast farblose Krystalle aus A., F. 120°, sl. in Bzl., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Ä., CCl_4, CS_2, k. A.; unl. in verd. SS. oder Basen; beim Kochen mit W. zerfällt sie in die Komponenten. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 252. 16/11; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1919—26. Nov. 1907. New Cross, S. E. GOLDSMITHS' College.) FRANZ.

Frank Tutin, *Synthetischer Campher*. Bezugnehmend auf die Arbeit von L. F. KEBLER (Amer. Journ. Pharm. **79**. 349; C. **1907**. II. 984) berichtigt Vf. einige in dieser Veröffentlichung vorkommende Ungenauigkeiten bezüglich der Strukturformeln. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 551—53. Dez. 1907. London. E. C. Wellcome Chemical Research Lab.) VOLLAND.

James F. Norris, *Über die Basen bildenden Eigenschaften des Kohlenstoffs*. In einer Abhandlung von NORRIS u. FRANKLIN (Amer. Chem. Journ. **39**. 141; C. **1908**. I. 715) hat Vf. darauf hingewiesen, daß Triphenylcarbinol den Hydroxyden gewisser Elemente gleiche, die im Grenzgebiet der gut definierte SS. und Basen bildenden Elemente liegen. Später hat V. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 569; C. **1905**. I. 821) beobachtet, daß gewisse tertiäre, aromatische Alkohole stark gefärbte Sulfate geben, und hat deren B. durch Aufstellung der Carboniumtheorie erklärt. Bei der vorliegenden Unters. beabsichtigte Vf. zunächst, den Einfluß zu studieren, den *wässerige Lösungen von HCl und HBr auf Benzylalkohol, Diphenyl-, Triphenyl- und Tritolylcarbinol* ausüben. Da gefunden wurde, daß in gewissen Fällen leicht Salzbildung eintritt, wurde die Unters. auf die Einw. wss. Lsgg. von HCl, HBr u. HJ auf Alkohole der Fettreihe ausgedehnt.

Wird *Triphenylcarbinol* mit HCl (D. 1,20) behandelt, so geht es in der Kälte quantitativ in *Triphenylmethylchlorid* über. Da sowohl das Carbinol, als auch das Chlorid in der S. unl. ist, muß das Carbinol sehr fein verteilt sein, was am besten dadurch erreicht wird, daß man der S. allmählich eine Lsg. des Carbinols in einem mit W. mischbaren Lösungsmittel (Eg., Aceton, A.) zusetzt. Bei der Einw. von HBr (D. 1,49) und HJ (D. 1,7) entstehen in gleicher Weise *Triphenylmethylbromid* und *Triphenylmethyljodid*. Da sich die Basizität des *p,p',p''-Tritolylcarbinols* als größer erwies als die der entsprechenden Phenylverbindung, so wurden die Rkk. bei der ersteren Verb. eingehender studiert. Verd. HCl (D. 1,12) wandelt Tritolylcarbinol in das Chlorid um, was bei der Triphenylverb. nicht der Fall ist. Die größere Basizität der Tolylverb. zeigt sich auch darin, daß sie mit HNO_3 (D. 1,42) ein *Nitrat*, $(CH_3C_6H_4)_3CNO_3 \cdot 2HNO_3$, gibt. Triphenylcarbinol wird unter gleichen Bedingungen nicht verändert. Es löst sich in rauchender HNO_3 u. wird aus dieser Lsg. durch W. unverändert gefällt. In konz. H_2SO_4 löst sich Triphenyl-

carbinol, wahrscheinlich unter B. eines Sulfats, das jedoch schon durch eine kleine Menge W. zers. wird. Tritolylcarbinol dagegen löst sich in einem Gemisch gleicher Volumina W. u. konz. H_2SO_4. Aus einer solchen, auf dem Wasserbade gesättigten Lsg. scheidet sich beim Abkühlen im Kältegemisch das *Sulfat*, $(CH_3C_6H_4)_3CHSO_4 \cdot H_2SO_4$ (seidenglänzende Nadeln) aus. Dieses Salz ist tieforangefarbig. Seine Eigenschaften u. Zus. gleichen denen der von v. BAEYER dargestellten Sulfate. Es ist aber beständiger, so daß zu seiner Darst. die von v. BAEYER angewandten Vorsichtsmaßregeln nicht erforderlich sind. Tritolylcarbinol reagiert demnach als Base, da es mit wss. Lsg. der entsprechenden SS. ein Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat und Sulfat bildet. Die Basen bildenden Eigenschaften des C sind jedoch nicht stark entwickelt, da alle diese Salze nur in verhältnismäßig konz. Säurelsgg. entstehen und durch W. mehr oder weniger leicht hydrolysiert werden. Es besteht eine gewisse Analogie in dem Verhalten dieser Salze mit denen des Wismuts. Diese Verbb. aus Tritolylcarbinol reagieren wie wirkliche Salze. Eine Lsg. des Chlorids in Aceton leitet den elektrischen Strom. Wird durch eine solche Lsg. ein direkter Strom geleitet, so scheidet sich an der Kathode eine rote Substanz aus, die an der Luft farblos wird. Ihre Zus. entspricht wahrscheinlich der des GOMBERGschen Triphenylmethyls. Bei Einw. von Silbernitrat oder -sulfat auf eine Lsg. des Tritolylmethylchlorids in Aceton findet doppelte Umsetzung unter Abscheidung von AgCl statt. Tritolylmethylsulfat ist das einzige der dargestellten Salze, das sich bei Ggw. von viel überschüssiger S. in W. löst. Diese Lsg. verhält sich wie die Lsg. eines anorganischen Salzes. Durch NaCl wird aus derselben unl. Tritolylmethylchlorid, scheinbar quantitativ, gefällt. Tritolylmethylchlorid wird durch konz. H_2SO_4, wie NaCl, bei Zimmertemperatur entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3C_6H_4)_3CCl + H_2SO_4 = (CH_3C_6H_4)_3CHSO_4 + HCl$$

zers. Die Rk. ist umkehrbar. Mit viel überschüssigem A. reagiert Tritolylmethylchlorid unter B. von *Tritolylmethyläthyläther*, $(CH_3C_6H_4)_3COC_2H_5$, und HCl. Auch diese Rk. ist umkehrbar.

Der Ersatz einzelner Phenylgruppen durch H hat keinen großen Einfluß auf die Basizität der Verb.; denn auch Diphenylcarbinol und Benzylalkohol werden durch konz. wss. Lsgg. der SS. in das Chlorid, Bromid und Jodid umgewandelt. Beim Benzylalkohol ist zur Beschleunigung der Rk. gelindes Erwärmen erforderlich.

Von aliphatischen Alkoholen wurde zuerst tertiärer Butylalkohol untersucht. Dieser gibt mit konz. HCl in der Kälte quantitativ *tertiäres Butylchlorid*. Bei der Einw. von HBr u. HJ auf die aliphatischen Alkohole ist Erwärmen erforderlich. Es liefern deshalb nicht die ganz konz. wss. Lsgg., sondern die konstant sd. Gemische von S. und W. die besten Resultate. Destilliert man ein Gemisch aus 1 Mol. tertiärem Butylalkohol u. 2 Mol. der S., so erhält man *tertiäres Butylbromid*, bezw. *tertiäres Butyljodid*, in Ausbeuten von 91, bezw. 89% der Theorie. Sekundärer Butylalkohol gibt bei der Dest. mit 3 Mol. HBr 95% der berechneten Menge *sekundäres Butylbromid*. Dieses Resultat ist besonders bemerkenswert, weil, wie NORRIS u. GREEN (Amer. Chem. Journ. **26**. 293; C. **1901**. II. 1113) gezeigt haben, sekundärer Butylalkohol nicht in das Bromid übergeführt wird, wenn man in den sd., geschmolzenes $ZnCl_2$ enthaltenden A. HBr einleitet. Durch konz. wss. HCl wird sekundärer Butylalkohol nicht in das Chlorid übergeführt. Destilliert man dagegen den A. mit einem großen Überschuß des konstant sd. Gemisches aus HCl und W., so erhält man das Chlorid in einer Ausbeute von 50%, die auf 72% gesteigert werden kann, wenn man den aus dem wss. Teil des Destillates durch KOH abgeschiedenen A. in den Destillationskolben zurückbringt. Isopropylchlorid konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, leicht und in guten Ausbeuten dagegen *Isopropylbromid* und *Isopropyljodid*.

Von primären Alkoholen wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Allylalkohol untersucht. In allen Fällen wurde ein Gemisch des Alkohols mit HBr (D. 1,49) oder HJ (D. 1,70) langsam destilliert. Bei Anwendung von 3 Mol. S auf 1 Mol. des Alkohols wurden erhalten: *Methylbromid* (50%), *Methyljodid* (86%), *Äthylbromid* (86%), *Äthyljodid* (85%), *n-Propylbromid* (84%), *n-Propyljodid* (87%), *Isobutylbromid* (55%), *Isobutyljodid* (64%), *Isoamylbromid* (85%), *Isoamyljodid* (80%), *Allylbromid* (61%), *Allyljodid* (58%). Diese Methode zur Darst. von Alkylbromiden und -jodiden ist die beste und bequemste aller bisher bekannten Methoden. Die Ausbeuten sind fast quantitativ, wenn ein großer Säureüberschuß angewendet wird. Auch ein Säureverlust tritt nicht ein, da die S. von neuem verwendet werden kann, wenn man nach dem Überdestillieren des Bromids oder Jodids langsam destilliert, bis der Kp. des konstant sd. Gemisches aus S. und W. erreicht ist. Chloride primärer Alkohole konnten auf diese Weise nicht erhalten werden.

Aus den ermittelten Tatsachen läßt sich ein Schluß auf die *Basizität* der verschiedenen Klassen von *Alkoholen* ziehen. Primäre Alkohole können durch wss. HCl überhaupt nicht in die Chloride übergeführt werden, einige sekundäre Alkohole bei erhöhter Temperatur, während tertiäre Alkohole schon bei gewöhnlicher Temperatur mit wss. HCl reagieren. Die Temperatur, bei welcher die Glieder einer Reihe isomerer Alkohole mit HBr reagieren, variiert gleichfalls mit dem Typus des Alkohols. So reagiert z. B. Isobutylalkohol mit HBr bei 105°, sekundärer Butylalkohol bei 65° und tertiärer Butylalkohol bei 35°. Betreffs des Reaktionsverlaufes lassen sich aus den bisherigen Resultaten noch keine bestimmten Schlüsse ziehen. (Amer. Chem. Journ. **38**. 627—42. Nov. 1907. Boston, Mass. SIMMONS Coll.)
ALEXANDER.

Marcel Godchot, *Beitrag zur Kenntnis der Hydroanthracene und ihrer Derivate.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France; s. C. **1904**. II. 1573; **1905**. I. 679; **1906**. I. 367; II. 248; **1907**. I. 1422; II. 1171. 1172.) Nachzutragen ist folgendes. Die Lsgg. des *Octohydroanthracens* fluorescieren anfangs nicht, sondern erhalten diese Eigenschaft erst nach u. nach, anscheinend infolge einer teilweisen Oxydation des KW-stoffs. An der Luft färbt sich das Octohydroanthracen allmählich rosa. Pikrat, $2C_{14}H_{18} \cdot C_6H_3O_7N_3$, orangegelbe Nadeln, F. 80° unter Zers., ll. in Bzl., Aceton, Lg., wird durch W. in seine Komponenten zersetzt. — *Phenyl-γ-hexahydro-β-anthracen*, $C_{20}H_{20}$ = $C_6H_{10}\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\CH\end{matrix}\rangle C_6H_4$, aus Phenylmagnesiumbromid u. Hexahydroanthron, grünlichgelbes Öl, Kp_{15}. 235°, krystallisiert bei —20° noch nicht, ll. in Ä. u. Bzl.; die Lsgg. fluorescieren schön blau. — *Perhydroanthracen*, $C_{14}H_{24}$, Kp. 270° ohne Zers., ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 468—533. Dez. 1907.)
DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle u. **Ed. Tisza**, *Zur Kenntnis des Morindins.* (Vgl. Arch. der Pharm. **245**. 287; C. **1907**. II. 824.) Das durch Extraktion der grob zerkleinerten Wurzelrinde von Morinda citrifolia mittels sd. 90%ig. A. gewonnene Roh-Morindin wurde durch Krystallisation, anfangs aus 50%ig., später aus 70%ig. A. gereinigt. Hellgelbe, außerordentlich voluminöse, schwach bitter schmeckende Nadeln, F. 245° unter vorherigem (235°) Sublimieren, unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe., sll. in Aceton, Eg., Essigsäureanhydrid, Xylol u. Pyridin, weniger leicht in verd. A., noch weniger in absol. A., l. in kons. H_2SO_4 mit purpurroter, in HCl mit gelber, in HNO_3 mit dunkelbrauner Farbe, unl. in verd. SS., sll. in Alkalien mit roter Farbe. In der wss. und alkoh. Lsg. erzeugen Erdalkalien, Bleiessig und Aluminiumsalze einen roten, lackartigen Nd., $FeCl_3$ eine dunkelbraune Färbung. Ammoniakalische Silber-

lsg. und FEHLINGsche Lsg. werden durch Morindin nicht reduziert. Morindin ist etwas hygroskopisch, enthält aber kein Krystallwasser. Die Zus. des Morindins entspricht der Formel $C_{27}H_{30}O_{15}$. Emulsin, Hefe, W. von 100° unter Druck und Alkalicarbonate wirken auf das Morindin nicht ein, ebenso ist letzteres gegen elektrolytische Reduktion beständig, dagegen wird es durch längeres Kochen mit Alkalilaugen sers., durch konz., k. H_2SO_4 langsam, durch verd. Mineralsäuren und Essigsäure in sd. alkoh. Lsg. rasch im Sinne der Gleichung:

$$C_{27}H_{30}O_{15} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$$

in Morindon und Zucker gespalten.

Nonacetylmorindin, $C_{27}H_{21}O_{15}(COCH_3)_9$, durch Kochen der konz. Morindin-Pyridinlsg. mit Essigsäureanhydrid während einiger Minuten, kurze, dicke, hellcitronengelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, orangegelbe Nadeln aus einem Gemisch von Pyridin und W., F. 236°, ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., Essigester, Eg. und Pyridin, weniger leicht in Holzgeist, unl. in Ä. u. PAe., zerfällt bei der Verseifung in Morindon, Zucker und Essigsäure. — *Morindinbenzoat*, $C_{27}H_{21}O_{15}(COC_6H_5)_9$, aus Morindin und Benzoylchlorid in Pyridinlsg., kurze, derbe, schwach gelbgefärbte Nadeln aus Essigester, F. 186°, ll. in Essigester, Chlf., Bzl., Toluol, Xylol, swl. in Ä., A. u. PAe., unl. in W., wird durch k. konz. H_2SO_4 langsam, durch sd. Alkalien und verd. SS. rasch gespalten.

Der durch die Hydrolyse des Morindins u. seiner Derivate neben dem Morindon entstehende Zucker reduzierte ammoniakalische Silberlsg. und FEHLINGsche Lsg., war nicht vergärbar, zeigte bei 20° das $[\alpha]_D = -2{,}18°$ (D. der wss. Lsg. 1,019), gab weder die Furfurol-, noch die Phloroglucinrk., bildete ein Osazon vom F. 197° und ein α-Benzylphenylhydrazon vom F. 140—141°. — Der andere Spaltling des Morindins, das *Morindon*, krystallisiert aus 70%ig. A. in Form eines rotbraunen, metallisch bronzeähnlich glänzenden Krystallpulvers, aus Toluol in kurzen, derben, zinnoberroten Nadeln, durch Sublimation erhält man es in langen, orangeroten Nadeln, F. 272°, ll. in A., Ä., Holzgeist, Essigester, Bzl., Xylol, Pyridin und Eg., unl. in PAe. u. W., wird durch $FeCl_3$ grünschwarz gefärbt, l. in Alkalien u. konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe. Die alkal. Lsg. wird auf Zusatz von K_2CO_3 rötlich und verblaßt langsam. Aus der ammoniakalischen Lsg. scheiden sich allmählich blauviolette Flocken aus; auf Zusatz von Barytwasser fällt das Ba-Salz als flockiger, kobaltblauer Nd., auf Zusatz von Alaunlsg. ein roter Lack aus. Schm. KOH überführt das Morindon in einen den Nigrinen analogen Körper, woraus gefolgert werden könnte, daß von den 3 Hydroxylgruppen des Morindins 2 sich in der Alizarinstellung befinden. Aus der von TSCHIRCH ausgeführten spektroskopischen Unters. des Morindons in ammoniakalischer, alkoh. und konz.-schwefelsaurer Lsg. ergab sich die Nichtidentität des Morindons mit dem Alizarin; Morindon zeigte sowohl in ammoniakalischer, wie auch in konz.-schwefelsaurer Lsg. 3 charakteristische Bänder. — *Triacetylmorindon*, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 222°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Xylol und Eg., unl. in PAe. u. W. — *Morindontrimethyläther*, $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_3$, aus Morindon, Alkali u. Dimethylsulfat, goldgelbes Krystallpulver aus Essigester, F. 229°, ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., Essigester, Bzl., Xylol, Eg., wl. in PAe., swl. in h. W., unl. in k. W. Zum Schluß berichten Vff. über das Färbevermögen des Morindons.

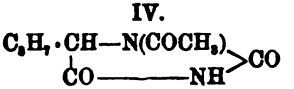
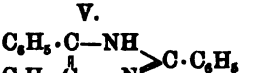
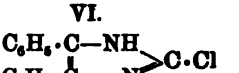
Die Frage, in welcher Weise der Zuckerrest im Morindin gebunden ist, kann mit Sicherheit noch nicht entschieden werden, daher sind für das Morindin die beiden Formeln $C_{15}H_7O_3(OH)[OC_6H_7O(OH)_4]_2$ und $C_{15}H_7O_3(OH)_2 \cdot OC_{12}H_{14}O_3(OH)_7$ in Betracht zu ziehen. Die Verss., die Anzahl der freien Phenolhydroxyle zu ermitteln, verliefen resultatlos. Für die Annahme, daß im Morindin 2 freie Phenolhydroxyle enthalten sind, und daß der Zuckerrest als Hexobiose mit dem dritten

Hydroxyl verbunden ist, spricht die Tatsache, daß Morindin Beizen anfärbt. (Arch. der Pharm. **245**. 534—53. 23/11. 1907. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

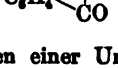
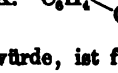
Heinrich Biltz, *Zur Kenntnis der Glyoxalone (nach Versuchen von* **P. Horrmann**). Die *Glyoxalone* (*Imidazolone*) stellt man am besten nach dem Verf. von BILTZ u. STELLBAUM (LIEBIGs Ann. **339**. 264; C. **1905**. II. 46) durch Kochen von α-Oxyketonen (Benzoinen, Ketolen) mit Harnstoff, bezw. dessen Alkylderivaten in Eg. dar. — Beim Studium der Frage, wie weit diese Basen *acetylierbar* sind, zeigte es sich, daß ganz allgemein eine zwischen zwei Carbonylen stehende *Imidgruppe* in ihrer basischen Natur so weit geschwächt ist, daß sie entweder überhaupt nicht mehr acetylierbar ist, oder das sich bildende Acetylderivat doch leicht wieder gespalten wird. Ganz ähnliche Erfahrungen sind von FRANCHIMONT und KLOBBIE (Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**. 236; **8**. 307) auch in bezug auf die *Nitrierung* am Stickstoff gemacht worden: *Parabansäure* (I.) liefert weder ein Acetylderivat, noch ein Nitrimin, *Hydantoin* (II.) ein Mononitroprod. und ein beständiges Monoacetylderivat, während das Diacetylprod. schon durch W. verseift wird; *Äthylenurein* (III.)

I. II. III.

bildet ein Dinitroprod.; dem *Acetylderivat des Styrylhydantoins* muß an Stelle der von PINNER u. SPILKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 691) angenommenen die Formel IV. zukommen. Ganz allgemein lassen sich bei den Glyoxalonen sämtliche H-Atome der vorhandenen Imidgruppen durch Acetyl ersetzen; die Beobachtung, daß *Triphenylglyoxalin* (V.) nicht acetylierbar ist, dürfte nicht allein auf die negative Natur der Phenylreste, sondern auch auf *sterische Hinderungen*, wie sie auch bei den Diureinen (vgl. das folgende Ref.) zutage treten, zurückzuführen sein, denn das analoge *Diphenyl-μ-chlorglyoxalin* (VI.) ist nach BILTZ und EDLEFSEN (Ber. Dtsch.

IV.  V.  VI. 

Chem. Ges. **40**. 2632; C. **1907**. II. 339) acetylierbar. — Die schwere Acetylierbarkeit des *Anthranils* wird bei Annahme der Formel VII. durch die Nachbardarstellung einer Carbonyl- u. einer Phenylgruppe zum Imidrest genügend erklärt, zumal sich auch die ähnlich konstituierten Verbb. Isatin und Indigo nur schwer acetylieren lassen; die Formel VIII., welche bei der Entstehung des *N-Acetylanthranils* (IX.)

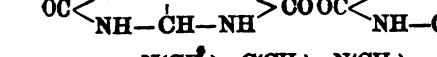
VII.  VIII. IX. 

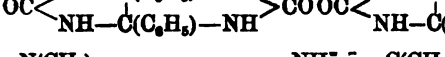
das Eintreten einer Umlagerung erforderlich machen würde, ist für die Anhydro-o-aminobenzoesäure deshalb wenig wahrscheinlich.

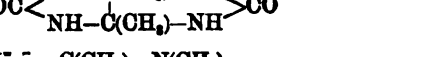
α,β-Dimethylglyoxalon $C_5H_8ON_2$, wird durch 2-stdg. Kochen von *Dimethylketol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, mit *Harnstoff* in wasserfreier Essigsäure erhalten; Krystalle aus A., die sich bei etwa 290° bräunen, oberhalb 300° ein Sublimat bilden u. sich bei etwa 354—355° unter Aufschäumen völlig zers.; ll. in W., Anilin, Amylalkohol, Eg.; wl. in A., unl. in Chlf., Bzl., Ä.; ist mit dem von KÜNNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2040) aus Aminomethyläthylketon u. Cyansäure erhaltenen Prod., dem die gleiche Formel zugeschrieben wird, nicht identisch. — Liefert bei 4-stdg. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat das *N,N'-Diacetylderivat*, $(CH_3)_2C_3ON_2(COCH_3)_2$; Nadeln aus A., die sich zu Gittern zusammenlagern; F. 117—118°; wl. in Lg., fast

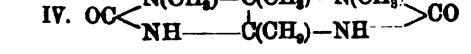
unl. in W. — Mit *Mono-* oder *symm. Dimethylharnstoff* ließ sich Dimethylketol nicht kondensieren. — *α,β-Diphenyl-N-methylglyoxalon*, $C_{16}H_{14}ON_2$, durch 3-stdg. Kochen von *Benzoin* mit *Methylharnstoff* in Eg. dargestellt; Krystalle aus A.; F. 274 bis 275°, bezw. am kurzen Thermometer 289—290°; ll. in Eg., swl. in W., Ä., Lg., Chlf.; 100 Tle. sd. A. nehmen 1,4 Tle. Base auf; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. Das *Monoacetylderivat*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, entsteht nur bei 5-stdg. Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Na-Acetat; Nädelchen aus Essigsäureanhydrid; F. 134°; ll. in Bzl., sll. in Essigester, Lg., schwerer in A., Ä. — *α,β-Diphenyl-N,N'-dimethylglyoxalon*, $C_{17}H_{16}ON_2$, aus *Benzoin*, *symm. Dimethylharnstoff* und Eg. durch 4-stdg. Erhitzen auf 140—150° dargestellt; derbe Nadeln aus A., flache, dachartig zugespitzte Prismen aus Eg. + etwas W.; F. 185°; unl. in W., Lg., wl. in sd. Äther, ll. in Chlf., Eg., A.; blieb bei 5-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat unverändert. — Benzoin und *asymm. Dimethylharnstoff* reagieren bei 5-stdg. Kochen mit Eg. in der Weise aufeinander, daß unter Eliminierung der Methylgruppen *α,β-Diphenylglyoxalon*, $C_{15}H_{12}ON_2$, entsteht, welches durch den F. 324° u. die blaue Fluorescenz der alkoh. Lsg. charakterisiert ist. Die Angabe von Anschütz und Schwickerath (Liebigs Ann. **284**. 22), daß die Lsg. dieser Base in kons. H_2SO_4 kirschrot gefärbt sei, trifft für die völlig reine Substanz nicht zu, vielmehr gibt diese eine farblose, nach Zusatz von HNO_3 gelb werdende Lsg. in Vitriol. In k. $^1/_1$-n. NaOH ist das Diphenylglyoxalon kaum l., auch von der h. Lauge wird es nur schwer aufgenommen; dagegen löst es sich reichlich und mit tief gelber Farbe in sd., NaOH enthaltendem A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4799—4806. 7/12. [14/11.] 1907. Kiel. Chem. Univ.-Lab.) Stelzner.

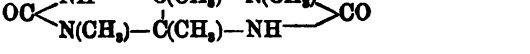
Heinrich Biltz, *Zur Kenntnis der Diureine.* (*Zum Teil nach Versuchen von* P. Horrmann.) Bei der Einw. von 2 Mol. *Harnstoff* auf 1 Mol. *Diketon* bilden sich hochschm., wl. und wenig reaktionsfähige Verbb., deren einfachsten Vertreter, das *Acetylendiurein* (I.), Schiff 1877 aus Glyoxal und Harnstoff erhalten hat. Im Anschluß an die im voranstehenden Ref. beschriebenen Verss. haben Vff. auch diese *Doppelglyoxalone* hinsichtlich ihres Verhaltens bei der *Acetylierung* untersucht; hierbei trat ebenfalls wieder die Analogie mit dem Verlauf der *Nitrierung* (*Nitriminbildung*) zutage: *Diphenylacetylendiurein* (II.) (Angeli, Gaz. chim. ital. **19**. 563) liefert mit Acetanhydrid + Na-Acetat bei 180° nur ein Diacetylderivat, während es bei noch höherer Temperatur unter B. von Diphenylglyoxalon zers. wird; aus dem Acetylendiurein konnte dagegen eine Tetraacetylverb. gewonnen werden. *Dimethylacetylendiurein* (III.) bildet — wofür eine Erklärung noch fehlt — überhaupt kein Acetylprod., *Dimethylacetylen-N,N-dimethylurein* (IV. oder V.) gab nur ein Monoacetat; in keinem Falle gelang — vermutlich infolge *sterischer Hinderungen* — die Einführung von mehr als 2 Acetylresten, die immer in denselben Kern eintreten dürften, wie dies Franchimont und Klobbie auch für die Nitrogruppen wahrscheinlich gemacht haben.

I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

Acetylendiurein (I.) erhält man durch mehrtägiges Stehenlassen einer mit fünf Tropfen kons. HCl versetzten wss. Lsg. von *Glyoxal* u. *Harnstoff* zu 62% der angewandten Diketonmenge; versucht man, letzteres durch die billigere *Disulfitverb.* zu ersetzen, so wird die Ausbeute geringer. Bei der Darst. aus *Trichlormilchsäure*,

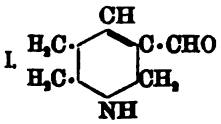
Harnstoff und W. hat Vf. die von PINNER erwähnte hohe Ausbeute niemals erreicht; am besten (2,8 g aus 20 g S. und 12 g Harnstoff) war das Ergebnis bei 12-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade; als Nebenprodd. traten größere Mengen *Dichlorvinylharnstoff* und Salmiak auf. Das Acetylendiurein krystallisiert aus W. (Löslichkeit bei 100° 1,5, bei 17° nur 0,1 : 100 g Lsg.) in rhombischen Doppelkeilen oder kurzen Prismen, bei langsamer Ausscheidung in Spießen; aus alkal. Lsgg. erhält man bei rascher Krystallisation 6-seitige Tafeln, sonst kurze, derbe u. flächenreiche Formen; ein bestimmter F. ist bis zu 400° nicht zu beobachten: bei 280 bis 290° tritt Bräunung, bei 300° stärkere Zers. unter B. eines Destillats aus später erstarrenden Tropfen ein; in A. und Eg. ist Acetylendiurein unl.; mit kons. H_2SO_4 gibt es (wie seine Analogen) eine farblose Lsg., die sich auch auf Zusatz eines Tropfens kons. HNO_3 nicht färbt. — Bei 4-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat entsteht das *Tetraacetylderivat*, $C_{12}H_{14}O_6N_4$; Nadeln aus A.; F. 236—238°; ll. in Chlf., Essigester, schwerer in Eg., A., Bzl., kaum l. in W., Lg.; wird von alkoh. KOH zu Acetylendiurein verseift. — *Dimethylacetylendiurein* (III.) entsteht aus *Diacetyl* und Harnstoff in wss. Lsg. mit guter Ausbeute; häufig elliptisch umgrenzte, zuweilen sternförmig gruppierte Blättchen aus viel W., 6-seitige Täfelchen aus verd. NaOH; bräunt sich bei 325°, schäumt bei 350—355° auf; wurde weder bei 15-stdg. Kochen mit Acetanhydrid, noch beim Erhitzen unter Zusatz von Na-Acetat auf 190° im Rohr verändert, oberhalb 200° dagegen vollständig zerstört. — *Dimethylacetylen-N,N-dimethyldiurein* (IV. oder V.) aus *Monomethylharnstoff* u. Diacetyl in W. bei Ggw. von etwas HCl; spröde, meißelförmig zugespitzte Prismen, bezw. bei raschem Abkühlen oft sternförmig vereinigte Nädelchen aus A., die sich bei 290° bräunen und bei 305—306° (aus Acetanhydrid umgel. Präparate erst bei etwa 345°) aufschäumen. — Bei 6-stdg. Kochen mit Acetanhydrid bildete sich ein *Monoacetylderiv.at*, $C_{10}H_{16}O_5N_4$; Kryställchen aus Aceton + wenig Ä.; F. 174 bis 175°; sll. in Eg., ll. in A., Aceton, W., wl. in Ä. — Das aus *symm. Dimethylharnstoff* und Diacetyl durch mehrwöchiges Stehen in wss. Lsg. gewonnene *Dimethylacetylen-N,N-tetramethylendiurein* gab auf die Formel $C_{10}H_{18}O_2N_4$ nicht völlig stimmende Zahlen. Kryställchen aus etwa 4 Tln. Aceton, die bei 165° aufschäumen, sich aber schon bei längerem Erhitzen auf nur 100—110°, sowie beim Versetzen der Lsgg. mit etwas S. zers.; ll. in W., Eg., zl. in Chlf., Essigester, A.; kaum l. in Bzl., Ä., Lg. — *Diphenylacetylendiurein* (II.) stellt man am besten nach ANGELI durch 15 Min. langes Erhitzen von *Benzil* mit Harnstoff auf 120°, Auskochen des Prod. mit W. (wobei etwas Biuret, Cyanursäure, cyanursaures Biuret (?), sowie ein aus W. in Krystallen vom F. 127—128° ausfallender Körper in Lsg. gehen), u. Behandeln des getrockneten Rückstandes mit sd. Bzl. dar. Die Bzl.-Lsg. gab beim Einengen Krystalle von *Triphenylglyoxalin*, $C_{21}H_{16}N_2$ (F. 275—276°), das sich aus Benzil, Benzaldehyd u. NH_3 gebildet hatte; als die Benzolmutterlauge mit A. verkocht wurde, resultierte *Triphenyloxazol*, $C_{21}H_{15}ON$ (F. 115°), das auf diesem Wege vom Glyoxalinderivat fast quantitativ getrennt werden kann. Das auch in Bzl. Unlösliche lieferte durch Umkrystallisieren aus Eg. reines Diphenylacetylendiurein. Stellt man letztere Base nach dem Verf. von ANSCHÜTZ und GELDERMANN durch 5-stdg. Erhitzen von Benzil mit Harnstoff u. A. auf 170—180° her, so treten neben den obigen Triphenylbasen noch NH_3, Benzoesäure und deren Äthylester, sowie eine aus Lg. krystallisierende Verb. unbekannter Art auf. Die Ausbeute an Diphenylacetylendiurein ist nur halb so groß wie bei dem ersteren Verf.; ebenfalls geringer ist sie, wenn man Harnstoff und Benzil 6—8 Stdn. in Eg. kocht. Diphenylacetylendiurein ist in sd. A. wl., in W. und zahlreichen organischen Solvenzien unl.; aus Eg. erhält man es in rechteckigen Tafeln oder Nadeln, bei raschem Erkalten übersättigter Lsgg. in zu Büscheln vereinigten Fasern, die sich bei 360° nach ½—1 Min. zers. — Durch 4-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat auf

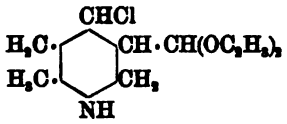
140° ergab sich ein *Diacetylderivat*, $C_{20}H_{18}O_4N_4$; dachförmig endigende Prismen aus A., breite Prismen oder Blättchen aus Eg.; F. 299—301°; wird durch alkoh. NaOH leicht verseift. — Als bei dem Vers., die Acetylierung noch weiter zu treiben, die Temperatur auf mehr als 200° gesteigert wurde, ließen sich aus der stark zers. M. nur noch kleine Mengen *Diphenylglyoxalon* (vgl. das voranstehende Ref.) isolieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4806—16. 7/12. [14/11.] 1907. Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

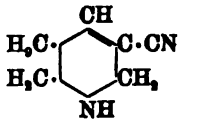
STELZNER.

A. Wohl, *Zur Kenntnis der Aminoacetale und Aminoaldehyde.* (Vgl. die folgenden Referate.) Aus *Iminodipropionacetal*, $HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$, erhält man nach wesentlich derselben Arbeitsmethode, die bei den äthylierten Verbb. zur Anwendung kam (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4154; C. **1906**. I. 446), das salzsaure Salz des *Tetrahydropyridinaldehyds-(3)* (I.). Der freie Aldehyd läßt sich hieraus nicht durch K_2CO_3 und Ä. gewinnen, wohl aber durch Diäthylamin (BREUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2193); derselbe ist polymolekular und amorph. Sehr beständig und leicht krystallisierbar sind der am *N benzoylierte* u. *nitrobenzoylierte* freie Aldehyd, deren basische Eigenschaften so weit abgeschwächt sind, daß sie sich aus verd. Säurelsgg. frei und nicht als Salze abscheiden. — Durch Reduktion des *Tetrahydro-4-chlorpyridinaldehydacetals-(3)* (II.) gelangt man zum *Acetal des Piperidinaldehyds;* der *Aldehyd* selbst besitzt bimolekulare Form. — Es gelang nicht, im Chloracetal oder seinem Benzoylderivat mittels KCN oder Natriummalonester etc. das Cl durch eine C-Bindung zu ersetzen, da stets HCl-Abspaltung eintritt; auch Verss., Natriummalonester an die Doppelbindung des sehr beständigen Benzoylaldehyds anzulagern, waren erfolglos.

Dagegen gelingt die Anlagerung bei dem vom Tetrahydropyridinaldehyd abgeleiteten, ungesättigten *Nitril* (III.); das Rk.-Prod. verliert beim Verseifen mit

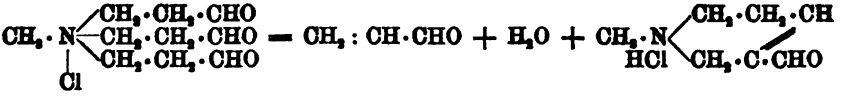
I. 

II. 

III. 

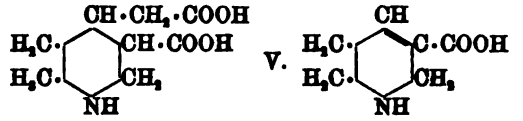
wenig Baryt zunächst eine Carboxylgruppe. Je nach der weiteren Behandlung erhält man dann Nitrilsäure, Säureamidcarbonsäure oder zwei Dicarbonsäuren (IV.). Zus., Eigenschaften und Abbau der letzteren zum *γ-Methylpyridin* zeigen, daß in ihnen die beiden inaktiven Formen der *rac. Cincholoiponsäure* vorliegen; es ist also ein Piperidinderivat, das als Prod. der oxydativen Spaltung dem Loiponrest des Chinins zugehört, wenn auch zunächst in inaktiver Form, erhalten worden. Durch die feststehende Struktur der Cincholoiponsäure wird auch in den Tetrahydropyridinaldehydderivaten die Lage der Doppelbindung außer Zweifel gesetzt. — In gleicher Weise gelangt man vom *N-methylierten Iminodipropionacetal* zum *methylierten Tetrahydropyridinaldehyd.* Die diesem Aldehyd entsprechende *N-methylierte* Δ^3*-Tetrahydropyridincarbonsäure-(3)* erwies sich als identisch mit dem von JAHNS entdeckten *Arecaidin*, einem Alkaloid der Betelnuß. Die auf Reduktion der β-Pyridincarbonsäure beruhende bisherige Synthese dieser Substanz läßt die Lage der doppelten Bindung ungewiß; letztere ist nunmehr gemäß Formel V. festgelegt.

Die bei Einw. von Chlorpropionacetal auf NH_3 neben der primären u. sekundären Base entstehende *tertiäre Acetalbase*, $N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_3$, gibt durch Addition von CH_3J ein krystallisiertes *Methylammoniumjodid*, das durch AgCl in das entsprechende *Chlorid* übergeht. Die Spaltung des letzteren mit HCl verläuft unter Verseifung der drei Acetalgruppen u. Abspaltung von Acrolein in folgender Weise:



Das entstehende salzsaure Salz des Methyltetrahydropyridinaldehyds erhält man, wie erwähnt, auch durch Verseifung der Methyldiacetalbase, $H_3C{\cdot}N[CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH(OC_2H_5)_2]_2$. Der daraus dargestellte freie *Arecainaldehyd* ist, wie die entsprechende Äthylverb. monomolekular. Es lassen sich also bei tertiärem N Aminoaldehyde in freier Form und monomolekular erhalten; die Beständigkeit ist um so größer, je schwächer basisch die tertiäre Aminogruppe ist. Ist am basischen N beweglicher H, so findet, event. unter Wasserabspaltung, intermolekulare Addition dieses H-Atoms an die Aldehydgruppe statt.

Durch Reduktion des *N-Äthyltetrahydropyridinaldoxims* entsteht unter gleichzeitiger H-Anlagerung an die Oximgruppe und an die Doppelbindung *ω-Pipekolinamin* (VI.). — Das N-arylierte Aminoacetal, $C_6H_5{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CH(OC_2H_5)_2$, aus $CH_2Cl{\cdot}$



$CH(OC_2H_5)_2$ und Natriumanilin, liefert bei der hydrolytischen Spaltung nicht Indol, sondern ein polymeres Anhydroprod. des Phenylaminoacetaldehyds. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4679—84. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Organ.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

A. Wohl u. M. S. Losanitsch, *Über Tetrahydropyridinaldehyd-(3) und Piperidinaldehyd-(3).* (Vgl. das vorsteh. Ref.) Um möglichst gute Ausbeuten an *Iminodipropionacetal*, $HN[CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH(OC_2H_5)_2]_2$, zu erhalten, erhitzt man 1 Mol. Chlorpropionacetal u. 6 Mol. NH_3 mit so viel absol. A., daß die Normalität 9—12 beträgt, im eisernen Autoklaven 8—10 Stunden lang auf 110—112° (Ölbadtemperatur). Die weitere Verarbeitung geschieht nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4154; C. **1906**. I. 446. Bei der fraktionierten Dest. des Gemenges der drei Acetalbasen fängt man die erste Rohfraktion auf bis Kp_{12-16}. ca. 145°, die zweite im hohen Vakuum bis $Kp_{0,1-0,2}$. 110°, die dritte darüber. 250 g Chloracetal geben etwa 100 g Fraktion I, 70 g II und 15 g III. Die beträchtlichen Mengen primärer Acetalbase kann man durch 8—10-stdg. Erhitzen auf 110—115° mit Chlorpropionacetal auf sekundäre u. tertiäre verarbeiten. Die sekundäre Base ist eine farblose, blauviolett fluorescierende Fl., die mit der Zeit schwach gelblich wird. Etwa auftretende gelbe oder rote Farbe läßt sich nur durch erneute Behandlung mit Alkali beseitigen. — Die *tertiäre Base*, $N[CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH(OC_2H_5)_2]_3$, bildet ein citronengelbes, dickfl. Öl; Kp_{11}. 209—210° (Bad 230°), $Kp_{0,06}$. 127—128° (Bad 160—190°); schwimmt auf W., ohne sich merklich darin zu lösen; mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

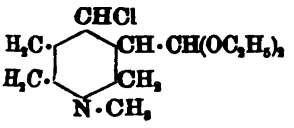
Δ^3-Tetrahydropyridinaldehyd-(3), C_6H_9ON (Formel I, S. 375). Man läßt in gut gekühlte, konz. HCl (doppelt soviel wie zur Salzbildung nötig) sekundäre Base langsam eintropfen, bringt das ausgeschiedene Salz durch gelindes Erwärmen in Lsg. u. dampft im Vakuum ein. Der salzsaure Aldehyd bildet Nadeln aus h. absol. A. oder viel sd. Aceton + sehr wenig W. (100 ccm + 1 ccm). F. 144—145° (korr.) unter Zers.; sll. in k. W. u. h. A., viel weniger in k. A.; unl. in Ä. u. trockenem Aceton. — Das Chlorhydrat des *Oxims*, $C_6H_{10}ON_2$, krystallisiert aus verd. A. (1 : 1); zers. sich, langsam erhitzt, bei 252° (korr.); ll. in k. W. und h. verd. A.; unl. in absol. A. und Ä. Man erhält aus ihm das freie Oxim durch Einw. von K_2CO_3 auf

die k., kons. wss. Lsg. Farblose, zu Rosetten vereinigte Krystalle aus h. Bzl.; aus W. umkrystallisiert, erweicht es bei langsamem Erhitzen bei 142°; F. 144,5—145,5° (korr.). — Zur Darst. des freien Tetrahydropyridinaldehyds trägt man den salzsauren Aldehyd portionsweise in abgekühltes Diäthylamin ein, verrührt, saugt vom Diäthylaminchlorhydrat ab, wäscht mit Diäthylamin nach und dampft das Filtrat im Vakuum bei 25—30° ein. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Ausfällen aus Chlf. durch Ä. Schwach gelbliche Substanz; l. in A. u. Methylalkohol; leichter noch in Chlf.; gibt, mit wenig W. übergossen, allmählich eine sirupöse Lsg., die stark alkalisch reagiert u. FEHLINGsche, sowie ammoniakalische Ag-Lsg. reduziert.

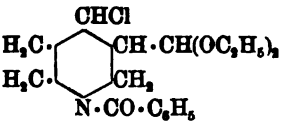
Diäthylacetal des 4-Chlorpiperidinaldehyds-(3), $C_{10}H_{20}O_2NCl$ (vgl. Formel II, S. 375). Man löst den rohen salzsauren Tetrahydropyridinaldehyd in w., absol. A., leitet HCl in die durch Kältemischung abgekühlte Lsg., läßt über Nacht stehen, entfernt einen Teil HCl durch Evakuieren, trägt portionsweise in eine abgekühlte, alkohol. Lsg. von Na-Äthylat ein, versetzt vorsichtig mit W. u. engt im Vakuum bei 40—50° ein. Das durch Ausäthern gewonnene Chloracetal ist ein wasserhelles Öl vom $Kp_{0,15}$. 74° (Bad 105°, Steighöhe 6 cm); mischt sich mit A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton u. PAe.; wl. in W. Wird nach einigen Wochen gelb u. dickfl. u. spaltet HCl ab; in der Hitze wird die Abspaltung beträchtlich beschleunigt. Noch leichter, schon in salzsaurer Lsg., erfolgt dieser Zerfall, wenn an Stelle der Acetalgruppe die freie Aldehydgruppe tritt. Aus diesem Grunde erhält man durch die hydrolytische Spaltung des Chloracetals keinen Chloraldehyd, sondern das Hydrochlorat des Tetrahydropyridinaldehyds. Es scheint, daß die spontane HCl-Abspaltung bei den 4-Chlorderivaten dieser Körperklasse allgemein auftritt, wenn das 3-C-Atom eine reaktive Gruppe trägt. — Analog dem Äthylderivat entsteht das *Dimethylacetal*, $C_8H_{16}O_2NCl$; wasserhelles Öl; $Kp_{0,15}$. 68—69° (Bad 100°); l. in W. u. den organischen Lösungsmitteln. Spaltet beim Stehen HCl ab; durch Einw. von kons. HCl bildet sich gleichfalls der salzsaure Tetrahydropyridinaldehyd.

In üblicher Weise erhält man aus dem methylierten Iminodiacetal, $CH_3 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$, das *N-Methylderivat des Diäthylacetals* (Formel I); $Kp_{0,12}$. 66° (Bad 80—90°); besitzt alle Eigenschaften der anderen Chloracetale. Durch hydrolytische Spaltung mit HCl entsteht das Hydrochlorat des Arecaidinaldehyds, das nach dem Umkrystallisieren aus 96%ig. A. bei 194—195° (korr.) schmilzt (Oxim-

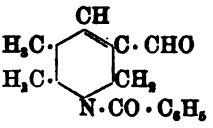
I.



II.



III.

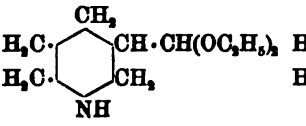


chlorhydrat: F. 241° (korr.). — Das *N-Benzoylderivat des Diäthylacetals* (II) erhält man durch Einw. von Benzoylchlorid auf Chloracetal in überschüssiger, gekühlter Sodalsg. Weiche, schwach gelbgefärbte M., die sich nicht umkrystallisieren läßt; F. unscharf 35—40°; unl. in W. u. PAe., sonst l. FEHLINGsche Lsg. wird schwach *reduziert*; spaltet beim Erhitzen für sich oder mit wasserfreiem NaJ HCl ab. — Durch Hydrolyse mit HCl entsteht *N-Benzoyl-Δ^3-tetrahydropyridinaldehyd-(3)* (III). Am besten versetzt man zur Darst. desselben Iminodiacetal, $HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$, mit Pyridin oder K_2CO_3, tropft unter Kühlung Benzoylchlorid hinzu u. erwärmt mit HCl auf dem Wasserbade. Krystalle aus viel W. oder Lg.; F. 90,5—91,5°; ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf.; wl. in k. Lg. und Ä.; noch weniger in W.; unl. in PAe. — In analoger Weise erhält man *N-m-nitrobenzoyltetrahydropyridinaldehyd*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$. Farblose Prismen aus siemlich viel sd. Aceton; sintert bei 160°, schm. bei 161—162° (korr.); unl. in k. W., Ä., PAe. und CCl_4; wl. in h. W.; leichter l.

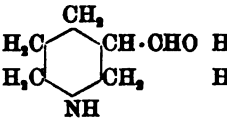
in A., Aceton, Bzl., Chlf.; löst sich in starker HCl und fällt beim Verdünnen mit W. als Öl aus, das bald zu in Rosetten gruppierten Nadeln erstarrt. Läßt man die Verb. 48 Stdn. mit fl. HBr bei Zimmertemperatur im Rohr stehen, so ist das Reaktionsprod. Br-haltig; es zers. sich indessen schon beim Stehen im $CaCl_2$-Exsiccator unter Abspaltung von HBr; mit w. W_s wird m-Nitrobenzoylaldehyd regeneriert. — Der F. des *m-Nitrobenzoesäureäthylesters* wurde bei ganz langsamem Erhitzen zu 41° festgestellt (KOPP: 47°; CHANCEL: 42°). — Durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf Chlorpiperidinacetal erhält man einen Sirup, offenbar benzoyliertes Acetal.

Das *Piperidindiäthylacetal-(3)* (IV), $C_{10}H_{21}O_2N$, entsteht, wenn man eine sd. Lsg. von Chlorpiperidinacetal in absol. A. mit Na reduziert, die abgekühlte Fl. mit W. versetzt, den A. im Vakuum abdampft und ausäthert. Wasserhelle Fl., $Kp_{0,15}$. 55° (Bad 80—85°), $Kp_{3,5}$. 104,5—105°; mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln; zieht an der Luft CO_2 an; FEHLINGsche Lsg. wird erst nach der Hydrolyse mit HCl reduziert. — Durch diese Hydrolyse entsteht ein Sirup, aus dem jedoch das Chlorhydrat des *Piperidinaldehyds-(3)* (V) nicht im krystallisierten Zustande erhalten werden konnte. — $(C_6H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$, Nadeln oder Rhomboeder aus verd. HCl im Vakuum; zers. sich, je nach Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 168 und 178°. Ist in W. und verd. HCl in der Wärme mehr l. als in der Kälte, scheidet sich jedoch beim Abkühlen der wss. Lsg. amorph aus; unl. in A., Ä., Aceton. — Das salzsaure *m-Nitrophenylhydrazon des Piperidinaldehyds-(3)*, $C_{12}H_{16}O_2N_4$ (VI), erhält man durch Einw. von salzsaurem m-Nitrophenylhydrazin auf das mit kons. HCl gespaltene Piperidinacetal; goldgelbe Krystalle aus A.; Zersetzungspunkt 232—233° (korr.) unter starkem Schäumen; l. in A. und W.; unl. in Ä. — Zur Darst. des

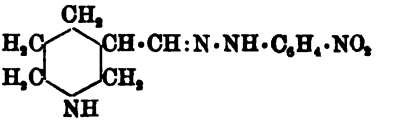
IV.



V.



VI.



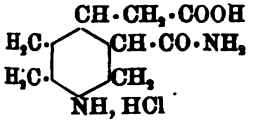
freien Piperidinaldehyds mischt man das Hydrolysierungsprod. des Acetals mit ausgeglühtem Sand, verdampft u. trocknet sorgfältig im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 und Kalk und trägt in Diäthylamin ein. Der in üblicher Weise hieraus erhaltene Piperidinaldehyd ist dem Tetrahydroaldehyd täuschend ähnlich; er wird wie dieser durch Fällen aus Chlf. mit Ä. gereinigt. Die Best. des Mol.-Gew. in W. ergibt, daß bimolekulare Form vorliegt. Die schwach gelbe Substanz löst sich langsam in W.; die Lsg. reagiert alkalisch, besitzt einen schwachen, eigentümlichen Geruch u. reduziert FEHLINGsche und ammoniakalische Ag-Lsg.; beim Ansäuern mit HCl tritt Erwärmung ein. Die eingedampfte salzsaure Lsg. krystallisiert nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4685—98. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Organ.-Chem. Lab. der Techn. Hochsch.) JOST.

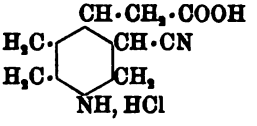
A. Wohl und **M. S. Losanitsch**, *Synthese der racemischen Cincholoiponsäuren.* (Vgl. das Referat S. 375.) Die beim oxydativen Abbau des Chinins u. Cinchonins auftretenden Loiponderivate, welche sich vom Piperidin ableiten, haben sich bisher der Synthese nicht zugänglich erwiesen. Nun eröffnet die Kondensation des Iminodipropionaldehyds einen bequemen Weg zu einem 3-Piperidinaldehyd mit einer Doppelbindung, und zwar mit einer solchen Lage der letzteren, daß Additionen an dieselbe zu einer C-Bindung in 4, also zu 3,4-Piperidinderivaten, führen, wie sie nach SKRAUP und KÖNIGS in den SS. der Loiponreihe vorliegen. In der Tat gelangt man vom Δ^3-Nitril-3 des Piperidins zu 2 stereoisomeren 4-Pipecolin-3-ω-di-

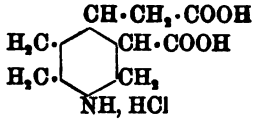
carbonsäuren, also zu den beiden möglichen inaktiven Formen der Cincholoiponsäure. — Das *4-Chlorpiperidin-3-nitrilchlorhydrat*, $C_6H_9N_2Cl \cdot HCl$, entsteht, wenn man das salzsaure Oxim des β-Tetrahydropyridinaldehyds in gut gekühltes Thionylchlorid allmählich einträgt; die erst nach einiger Zeit beginnende Rk. verläuft unter starker Gasentw. Farblose Tafeln oder derbe Prismen aus W.; ändert die Farbe bei 188°, zers. sich bei 192—193° (korr.); ll. in W.; weniger in h., absol. A.; unl. in Ä., Aceton. — Durch Behandeln der mit Ä. überschichteten wss. Lsg. mit K_2CO_3 wird das Chlornitril in Freiheit gesetzt; es zerfällt jedoch beim Isolieren. — Versetzt man die kons., gekühlte Lsg. allmählich mit 40%ig. NaOH, so erhält man, da das im Kern befindliche Cl-Atom außerordentlich leicht abgespalten wird, *Δ^3-Tetrahydropyridinnitril-(3)*, $C_6H_8N_2$. Farblose, beim Stehen gelb werdende Fl.; $Kp_{0,3}$. 48°, Kp_{12}. 107,5° (korr.); mischbar mit W., A., Ä., Bzl.; nicht mit PAe. — $(C_6H_8N_2)_2H_2PtCl_6$; lange, goldgelbe Nadeln; zers. sich bei langsamem Erhitzen, bei 208—209° (korr.); löst sich mehr in h. W. als in k.; wl. in verd. A.; unl. in absol. A. oder Aceton. — Dampft man Chlornitrilchlorhydrat auf dem Wasserbade mit kons. HCl ein, erwärmt mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ und fällt dann das Ba mit etwas weniger als der berechneten Menge H_2SO_4 aus, so erhält man das *salzsaure Salz der Tetrahydropyridincarbonsäure-(3)*, $C_6H_9O_2N \cdot HCl$. Farblose Prismen oder Nadeln aus h. W.; löst sich in W. und verd. A. in der Hitze leichter als in der Kälte; unl. in absol. A., Ä., Aceton; färbt sich von 220° an; zers. sich, je nach der Art des Erhitzens, bei 309—314° (korr.). — $(C_6H_9O_2N)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, goldgelbe Nadeln aus W.; schm. unter Schäumen, je nach der Art des Erhitzens, zwischen 215 u. 224° (korr.). — $C_6H_9O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, citronengelbe Prismen oder zu Rosetten vereinigte Nadeln; zers. sich schon wenig bei 105—106°; wird, langsam erhitzt, bei 185° dunkler; F. unter Zers. 190° (schnell erhitzt 196° [korr.]); l. in W., A., Ä.; unl. in Bzl. und absol. Ä.

Erhitzt man das Nitril mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit alkoh. Na-Lsg. und Malonester, neutralisiert das abgekühlte Rk.-Prod. mit n. H_2SO_4, macht mit verd. Sodalsg. schwach alkal., setzt W. zu und äthert aus, so erhält man beim Verdampfen des Ä. einen Rückstand (*A*), der, je nach der Behandlung mit kons. HCl oder mit mehr oder weniger Baryt, oder je nach der Dauer der Einw., Nitrilsäure, Säureamidcarbonsäure oder die zwei stereoisomeren Dicarbonsäuren liefert.

α-rac.-Piperidincarbonsäureamid-(3)-essigsäure-(4)-chlorhydrat, $C_8H_{14}O_3N_2 \cdot HCl$ (I.). Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von (*A*) (aus $^1/_{20}$ Mol. Nitril) mit $^3/_{20}$ Mol. Baryt in W., Ausfällen des Ba mit H_2SO_4 und schwach Ansäuern mit HCl. Lange Nadeln oder







Prismen aus W. oder verd. A.; sintert bei langsamem Erhitzen bei 242°; zers. sich bei 244—245° (korr.); schneller erhitzt, bei 251°; löst sich mehr in w. als in k. W.; unl. in A., Ä., Aceton. Liefert bei der Hydrolyse mit HCl glatt α-Cincholoiponsäurechlorhydrat. — Das *Chlorhydrat der α-rac.-Nitrilsäure*, $C_8H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$ (II.), entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Verb., wenn man 1—$1^1/_2$ Stdn. erhitzt. Lange, farblose Spieße aus schwacher HCl u. W.; färbt sich von 300° ab braun, zers. sich gegen 330° (korr.); sll. in w. W., weniger in k. W.; swl. in A. — Durch 4-stdg. Kochen mit rauchender HCl erhält man *α-rac-Cincholoiponsäurechlorhydrat*, $C_8H_{13}O_4N \cdot HCl$ (III.). Die gleiche S. entsteht fast ausschließlich bei 12-stdg. Erhitzen des obigen Rückstandes (*A*) mit Baryt. Farblose Tafeln

mit rauhen Flächen oder Prismen aus HCl-haltigem W.; ändert sich, langsam erhitzt, bei 208°, erweicht bei 210° u. zers. sich unter Schäumen bei 212—213° (korr.); ll. in w., sowie in k. W.; wl. in k., absol. A., in sd. A. erst nach einiger Zeit. Die Lagg. werden nach dem Eindunsten leicht sirupös u. erstarren dann krystallinisch. Bleibt bei 6-stdg. Erhitzen auf 170—180° mit 8 Tln. KOH und 1 Tl. W. unverändert. — $(C_8H_{13}O_4N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangefarbene Tafeln oder flache Prismen; zers. sich, bei raschem Erhitzen, zwischen 160 und 170°; in w. W. oder A. mehr l. als in k.; unl. in Ä.; das goldgelbe, entwässerte Salz sintert bei langsamem Erhitzen bei 205° und schäumt bei 210° (korr.) auf; rasch erhitzt, zers. es sich bei 215—217° (korr.). Bei 110° entweicht das W. vollständig. — *N-Nitroso-α-rac-cincholoiponsäure*, $C_8H_{12}O_5N_2$, durch Einw. von verd. HCl auf eine gekühlte Lsg. von α-Cincholoiponsäurechlorhydrat und überschüssigem Natriumnitrit. Fast farblose, zu Sternen gruppierte Prismen aus W. beim Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4; sll. in h. W., A., Aceton; weniger in Ä., noch weniger in Bzl. oder Chlf.; unl. in PAe., Lg.; ändert sich, bei langsamem Erhitzen, bei 147°, sinkt bei 151° zusammen; F. unter Gasentw. 152—153° (korr.). Die Substanz gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion wie die aktive Nitrososäure; durch längeres Erwärmen mit kons. HCl wird das α-Chlorhydrat regeneriert.

Die freie *α-rac.-Cincholoiponsäure*, $C_8H_{13}O_4N$, gewinnt man aus dem Hydrochlorid durch Behandeln mit überschüssigem Silbercarbonat. Farblose, große Prismen mit 1 Mol. H_2O; erweicht bei 144°, zers. sich bei 145°; sll. in W., weniger in 96%ig. A.; unl. in absol. A., Ä., Aceton. Die getrocknete S. erweicht, bei langsamem Erhitzen bei 207° u. zers. sich bei 208—209° (korr.); das W. entweicht bei 110°, wird aber beim Stehen an der Luft innerhalb 24 Stdn. völlig wieder aufgenommen. — $C_8H_{13}O_4N \cdot HBr$, körnige Krystalle oder Prismen aus verd. HBr; erweicht bei 218° (bei langsamem Erhitzen bei 210°); F. 224—225° (korr.) unter Gasentw. Ein Gemisch von α- und β-Bromhydrat ändert sich vor 200°, zers. sich vor 210°. — Erhitzt man α-Säurechlorhydrat mit kons. H_2SO_4 2½—3 Stdn. lang auf 270—280°, verd. nach dem Erkalten mit W., übersättigt mit Alkali und destilliert mit Wasserdampf, so kann man aus dem mit HCl stark angesäuerten Destillat das Chloroplatinat des *p-Methylpyridins*, $(C_6H_7N)_2H_2PtCl_6$, fällen. Dasselbe bildet vier- oder sechseckige Tafeln oder derbe Prismen und ist identisch mit dem durch Abbau der rac.-α-Cincholoiponsäure gewonnenen, was auch durch den krystallographisch-optischen Vergleich (v. WOLFF) nachgewiesen wurde. Beide Platinate, sowie ihre Mischprobe verhalten sich beim Erhitzen genau gleich. Innerhalb 5 Min. auf 230° gebracht, wobei die orangefarbenen Krystalle hellgelb werden, dann 2 Min. auf 235—237° gehalten, tritt keine Zers. ein; erst bei 244—245° findet Aufschäumen statt. Bei raschem Erhitzen erfolgt die Zers. bei 258° (korr.) (LADENBURG gibt den F. zu 231°, SKRAUP zu 237° an).

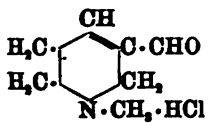
Durch 4—5-stdg. Kochen des früher erwähnten Rückstandes (*A*) mit kons. HCl erhält man das *Chlorhydrat der β-rac.-Cincholoiponsäure*, $C_8H_{13}O_4N \cdot HCl$, rhombische (DIETRICH) Prismen aus verd. HCl; ändert sich bei langsamem Erhitzen, bei 217°, erweicht bei 221°, zers. sich bei 223—224° (korr.); schneller erhitzt, schäumt es bei 229° auf; sll. in W.; swl. in A.; unl. in Aceton, Á.; wird bei längerem Aufbewahren trübe. Bleibt bei 4-stdg. Kochen mit kons. HCl oder Baryt unverändert; nach 15-stdg. Kochen mit Baryt hat sich zum Teil α-Säure gebildet. — Vollständiger erfolgt die Umwandlung in die α-Säure durch 6-stdg. Erhitzen mit KOH + W. auf 180—190°. Das Gemisch von α- u. β-Säurechlorhydrat zers. sich bei 200 bis 201°. — $(C_8H_{13}O_4N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, Tafeln oder Prismen; bei mäßigem Erhitzen ändert es sich bei 218° und zers. sich nach einiger Zeit bei dieser Temperatur; bei weiterem Erhitzen tritt die Zers. bei 225° (korr.) ein; sll. in h. W., etwas weniger in k.; wl. in absol. A. — Die analog der α-Säure erhaltene *β-rac.-Cincho-*

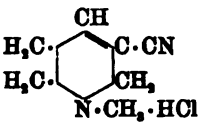
loiponsäure bildet krystallwasserfreie Prismen; ändert sich bei schnellem Erhitzen bei 243°, zers. sich bei 248—249° (korr.); langsam erhitzt, findet Änderung statt vor 240°, Erweichen bei 240—241°, Zers. bei 242° (korr.); sll. in W., unl. in absol. A. — $C_9H_{13}O_4N \cdot HBr$, körnige Krystalle; ändert sich, langsam erhitzt, bei 210°, erweicht bei 221°, zers. sich bei 226° (korr.). Läßt sich, wie die α-Säure, zu γ-Methylpyridin abbauen. — *N-Nitroso-β-rac.-cincholoiponsäure*, $C_9H_{12}O_5N_2$, entspricht in Darst. und Eigenschaften der α-Verb., ist aber aus W. besser umkrystallisierbar, da in der Kälte sehr viel weniger l. als in der Wärme; langsam erhitzt, ändert es sich bei 154°, erweicht bei 156° und schm. unter Aufschäumen bei 157—158° (korr.). Im Gegensatz zu der sehr beständigen α-Verb. wird es bereits durch einmaliges Eindampfen mit konz. HCl in die β-Säure übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4698—4711. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Org.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

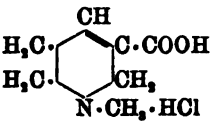
JOST.

A. Wohl und **A. Johnson**, *Über Arecaidin und Arecolin.* (Vgl. das Referat S. 375.) Die Synthese des Arecaidins geht aus vom *Methylamino-β-dipropionaldehydtetraäthylacetal*, $H_2C \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$. Man erhält dasselbe, gleichzeitig mit der sekundären Base, durch Erhitzen von wasserfreiem Methylamin und β-Chlorpropionaldehydacetal in Bzl. im Autoklaven auf 125—135°. Bei 15 mm Druck geht bis 110° hauptsächlich sekundäre Base, von 140—160° tertiäre über. Die Ausbeute an letzterer beträgt aus 300 g Chlorpropionacetal ca. 210 g. Die tertiäre Base bildet ein fast farbloses, mit der Zeit gelb werdendes Öl von aminartigem Geruch; $Kp_{9,48}$. 112° (Bad 141°); mischbar mit A., Ä. und Aceton; fast unl. in W. Die Substanz reagiert stark alkal., löst sich aber in konz. HCl nur langsam unter Erwärmung. — Die sekundäre Base, das *Methylamino-β-propionaldehyddiäthylacetal*, $CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses, bewegliches, stark alkalisch reagierendes Öl, das aminartig riecht; sll. in den organischen Lösungsmitteln, auch in W. (im Gegensatz zur tertiären Base). Eine längere Zeit aufbewahrte Probe trübte sich und erstarrte.

Läßt man zu abgekühlter, konz. HCl tertiäre Base langsam zulaufen, so erhält man nach $1^1/_2$-stünd. Stehen beim Einengen auf dem Wasserbade *N-Methyl-Δ^3-tetrahydropyridinaldehyd-(3)-chlorhydrat*, $C_7H_{11}ON \cdot HCl$ (I.); weiße Krystalle aus w., verd. A.; F. 194,5° (korr.); ll. in W. unter starker Abkühlung, schwerer in h., verd. A.; wl. in absol. A.; unl. in Ä., Bzl. u. Aceton. Die Substanz reduziert FEHLINGsche und ammoniakalische Ag-Lsg.; gibt mit Phenol oder β-Naphthol und konz. H_2SO_4 rotbraune Färbungen. — Durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat in W. entsteht *N-Methyl-Δ^3-tetrahydropyridinaldoxim-(3)-chlorhydrat*, $C_7H_{12}ON_2 \cdot HCl$; farblose, luftbeständige Nadeln aus verd. A.; F. 249,5° (korr.); ll. in W. und h., verd. A., weniger in stärkerem und fast unl. in absol. A.; unl. in Ä., Chlf., Bzl. — Trägt man Oximchlorhydrat allmählich in gut gekühltes Thionylchlorid ein u. verdampft, nachdem die heftige Rk. beendet ist, auf dem Wasserbade bei höchstens 60°, so erhält man aus h., verd. A. farblose Nadeln von *N-Methyl-Δ^3-tetrahydropyridinnitril-(3)-chlorhydrat*, $C_7H_{10}N \cdot HCl$ (II.); F. 230,5° (korr.); sll. in k. und h. W.; ll. in h., verd. A.; wl. in k., absol. A.; unl. in Ä. und Aceton.

I. 

II. 

III. 

Durch Eindampfen von Nitrilhydrochlorid mit der fünffachen Menge konz. HCl auf dem Wasserbade, Übersättigen und Erhitzen mit $Ba(OH)_2$, Ausfällen des Ba mit H_2SO_4, Eindampfen und Ausziehen mit viel absol. A. gewinnt man das *Chlor-*

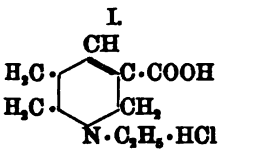
hydrat des Arecaidins oder der *N-Methyl-Δ^3-tetrahydronicotinsäure*, $C_7H_{11}O_2N \cdot HCl$ (III.). Feine, farblose Nadeln; bei langsamem Erhitzen tritt Dunkelfärbung ein bei 240—250°, F. 257—258° unter Aufschäumen; Zersetzungspunkt bei schnellem Erhitzen 262—263° (korr.). — $(C_7H_{11}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Oktaeder; F. (schnell erhitzt) 225—226° (korr.). JAHNS gibt 208—209° an. — $C_7H_{11}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, vierseitige Prismen aus sehr verd. h. HCl; F. 197—198° (korr.); l. in W., ll. in absol. A. — Bei 2-stünd. Erhitzen mit Ag_2SO_4 in W. liefert das Chlorhydrat das freie *Arecaidin*, $C_7H_{11}O_2N$. Aus W. oder 60—70%ig. A. umkrystallisiert, enthält das Prod. 1 Mol. H_2O, das bei 100° fortgeht. F., nach 1-stünd. Erhitzen im Trockenschrank oder nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator, 222—223° (korr.) unter Aufschäumen und Verkohlen; aus absol. A. umkrystallisiert (luftbeständige, vier- u. sechsseitige, dicke Tafeln) und in gleicher Weise getrocknet, schm. es bei 232° (korr.). Eine Arecaidinprobe aus Betelnüssen verhielt sich ebenso. — Durch Methylierung nach JAHNS Vorschrift gelangt man zum *Arecolin*, dem Methylester des Arecaidins. — HBr-Salz, feine Prismen, die, im Gegensatz zu den anderen Salzen, luftbeständig sind. F. 167—169° (korr.); sll. in W.; ll. in h. A.; wl. in k. A.; unl. in Ä. — HCl-Salz, sehr zerfließliche Nadeln; F. 157—158° (korr.); ll. in W. u. A. — *Arecolinjodmethylat*, Prismen aus h. absol. A.; F. 173—174° (korr.). — *Chlormethylat*, sirupös. — Chlormethylatgoldchlorid, $C_9H_{15}O_2NCl \cdot AuCl_3$, leichtgelbe Nadeln aus h. Methylalkohol; F. 134—135° (korr.); l. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4712 bis 4719. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

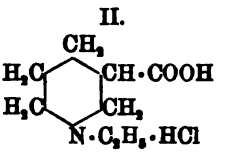
A. Wohl und **E. Grosse**, *Über eine tertiäre Triacetalbase und den freien Arecaidinaldehyd* (vgl. das Referat S. 375). Über Gewinnung und Eigenschaften des bei der Darst. der sekundären Base $HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$ als regelmäßiges Nebenprod. entstehenden *Tripropionaldehydhexaäthylacetalamins*, $C_{21}H_{45}O_6N$, s. das erste Referat WOHL, LOSANITSCH. — Durch Anlagerung von CH_3J erhält man leicht das *Jodmethylat* der Base, $CH_3 \cdot N \cdot J[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$; Krystalle aus sd. Ä.; F. 93,5°; ll. in W., A., Bzl., Eg.; wl. in absol. Ä.; unl. in Lg. und PAe. — Durch Umsetzung mit AgCl entsteht das *Chlormethylat*, außerordentlich zerfließliche Krystalle, die nicht isoliert werden konnten. — $C_{22}H_{48}O_6NCl \cdot AuCl_3$; F. 57°; ll. in in A., Ä., Bzl., Chlf.; wl. in PAe. und Lg.; fast unl. in W. — Durch Eindampfen der wss. Lsg. des Chlormethylats mit einem Tropfen HCl im Vakuum bei 50° bis zur dicken Konsistenz gelangt man zum *Chlorhydrat des Arecaidinaldehyds*, das durch Überführung in das Aldoximchlorhydrat identifiziert wurde (vgl. das vorhergehende Referat). — Den freien *Arecaidinaldehyd*, $C_7H_{11}ON$, gewinnt man aus dem Chlorhydrat durch Übersättigen der wss. Lsg. mit K_2CO_3. Das Prod. bildet zunächst eine farblose Fl. von aminartigem, betäubendem Geruch, färbt sich bald hellgrün, dann rot und wird schließlich fest und dunkelbraun; $Kp_{0,17}$. 40—43° (Bad 51°, Steighöhe 4 cm); reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. und FEHLINGsche Lsg.; mischt sich mit W. und allen organischen Lösungsmitteln. — Läßt man zur Lsg. der tertiären Base in Ä. unter Eiskühlung langsam Benzoylchlorid zufließen, so erhält man *Tripropionaldehydhexaäthylacetalbenzoylammoniumchlorid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot Cl[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$, als grünlich gefärbtes Prod., das sich aus sd. Ä. umkrystallisieren läßt; F. 60°; unl. in absol. Ä. und PAe.; sonst sll. Beim Verseifen durch Erwärmen mit HCl entsteht Acrolein; der sehr beständige Benzoylaldehyd konnte nicht isoliert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4719—22. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Org.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

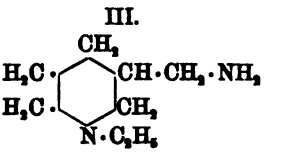
A. Wohl und **M. S. Losanitsch**, *Über N-Äthylnipecotinsäure und -ω-aminopipecolin*. (Vergl. S. 376 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4154; C. **1906**. I. 446.) Das Oxim des N-Äthyltetrahydropyridinaldehyds liefert mit Thionylchlorid das salz-

saure Salz des Nitrils. Durch Übersättigen der wss. Lsg. des reinen Salzes mit K_2CO_3 gelangt man zum freien *N-Äthyltetrahydropyridinnitril-(3)*, $C_8H_{12}N_2$; wasserhelle, sich rot färbende Fl.; $Kp_{0,04}$. 51—53° (Bad 64°); l. in W., A., Ä., Bzl. — $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, Krystalle; zers. sich von 110° ab; F. 144—145° (korr.) unter starkem Schäumen; wl. in k. W., leichter in h. W.; ll. in A. — Dampft man das Nitril mit kons. HCl auf dem Wasserbade zur Trockne, treibt das NH_3 mit $Ba(OH)_2$ aus, fällt das Ba mit H_2SO_4, dampft ein und zieht den Rückstand mit h. absol. A. aus, so gelangt man zum *Chlorhydrat der N-Äthyltetrahydropyridin-3-carbonsäure*, $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl$ (I.). Weiße Nadeln aus h. absol. A.; erweicht bei ca. 225°; F. unscharf 232 bis 233° unter Gasentw.; sll. in k. u. h. W.; wl. in k. absol. A., leichter in h. A.; unl. in Ä. und Aceton. — $(C_8H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$; zersetzt sich, rasch erhitzt, unter starker Gasentw. bei 229° (korr.); erleidet schon geringe Zers. während des Trocknens bei 105—107°; wl. in k. W., leichter in h.; unl. in absol. A. — $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, citronengelbe, stumpfe, zu Rosetten vereinigte Prismen aus W.; erweicht (bei raschem Erhitzen) bei ca. 205°, F. 214—215° (korr.); wl. in k. W., leichter in h., ebenso in A. u. Aceton; unl. in Ä.

Durch Reduktion des Tetrahydrosäurehydrochlorats mit A. u. Na und Ansäuern mit HCl entsteht das *Hydrochlorat der N-Äthylnipecotinsäure*, $C_8H_{15}O_2N \cdot HCl$ (II.); Krusten aus W. oder verd. A., Nadeln aus absol. A.; erweicht gegen 170°; F. unscharf 178° (korr.); sll. in W.; in h. A. löslicher als in k.; unl. in Ä u. Aceton. — $C_8H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, derbe, zu groben Rosetten vereinigte Prismen; erweicht, rasch erhitzt, bei 150°; F. 158° (korr.); wl. in k. W., leichter in h., ebenso in Alkohol. — $(C_8H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert beim Stehen im Vakuum über H_2SO_4; F. unter Schäumen 214—215° (korr.); ll. in k. W.; wl. in A. — Das freie oder salzsaure Oxim liefert bei der Reduktion mit A. + Na *N-Äthyl-ω-amino-β-pipecolin* (III.); farblose

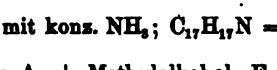






Fl.; Kp_{20}. 105—110°; l. in W., A. u. Ä.; zieht an der Luft CO_2 an, raucht mit HCl, gibt die Isonitrilrk. — Das Chlorhydrat konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$; F. 184—185° (korr.); wl. in k. W., leichter in A. und h. W. — $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, orange Tafeln oder kurze Prismen aus w. verd. HCl; F. 239° (korr.); l. in W. u. verd. A.; unl. in absol. A., Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4723—27. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Org.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

A. Wohl und **M. Lange**, *Über Phenylaminoacetal.* (Vgl. das Referat auf S. 375.) Durch Erhitzen von Chloracetal, Formanilid und Na-Alkoholat in Ggw. von NaJ erhält man ein Gemenge von aryliertem Aminoacetal und Formanilid, das kaum zu trennen ist. — Setzt man dagegen zu Natriumamid und Chloracetal in Ä. langsam eine Lsg. von Anilin in Ä., erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und, nach Abdestillieren des Ä., eine weitere halbe Stunde im Ölbade bei 150°, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch unschwer das reine *Phenylaminoacetal*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, gewinnen; $Kp_{0,24-0,30}$. 92—94°. — Bei der Verseifung mit verd. HCl bildet sich statt des erwarteten Indols ein *polymeres Anhydroprodukt des Phenylaminoacetaldehyds*, $(C_8H_7N)_6$. (Best. der Molekulargröße durch Gefrierpunkt in Bzl.) Amorph; die Reinigung geschieht durch Fällen aus Chlf. mit PAe.; zers. sich um 248°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4727—30. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Organ.-Chem. Lab. der Techn. Hochsch.) JOST.

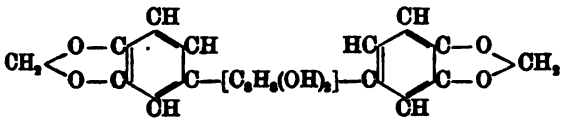
Alfred Senier u. Arthur Compton, *Die Synthese von Acridinen und Phenonaphthacridinen: Tetra- und Hexamethylacridine, Dimethylphenonaphthacridine, Dixylylmethylendiamine.* Bei der *Reaktion zwischen Methylenchlorid und Xylidinen* erhält man auch in Ggw. von Xylenolen Dixylylmethylendiamine, welche nach ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1017; C. **1903**. I. 1267) in Tetramethylacridine übergeführt werden können. Durch Erhitzen der Diarylmethylendiamine ist die B. des entsprechenden Acridins nur zu erreichen, wenn die p-Stellung zur Aminogruppe alkyliert ist, da sonst die Umlagerung zu einem pp-Diaminodiarylmethan eintritt. — Erhitzt man 2 Mol. m-4-Xylidin u. 1 Mol. Methylenchlorid im Rohr 3 Stdn. auf 160—170°, so entsteht hauptsächlich *1,3,4-Dixylylmethylendiamin*, $C_{17}H_{22}N_2$, fast farblose Nadeln aus A. + Methylalkohol, F. 128° (korr.) (SENIER, GOODWIN, Journ. Chem. Soc. London **81**. 280; C. **1902**. I. 811). Dagegen erhält man in 2 Stdn. bei 270—290° *1,3,7,9-Tetramethylacridin*; der Rohrinhalt wird mit k. Essigester oder Aceton behandelt, das zurückbleibende, dunkelbraune Pulver in h., verd. HCl gelöst, welche Lsg. beim Abkühlen goldbraune Nadeln absetzt; diese zers. man mit konz. NH_3; $C_{17}H_{17}N$ =  bildet gelbliche Nadeln aus A. + Methylalkohol, F. 122° (korr.), sll. in k. Ä., Chlf., l. in Aceton, Bzl., Pyridin. Chloroplatinat, $(C_{17}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangebraune Krystalle. Chloroaurat, $C_{17}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, gelber Nd. Pikrat, $C_{17}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbbraune Krystalle aus Bzl., F. 210—211°. Besser erhält man das 1,3,7,9-Tetramethylacridin, wenn man molekulare Mengen von m-4-Xylidin, m-4-Xylenol und Methylendichlorid 2 Stdn. im Rohr auf 270—290° erhitzt; bei der Anwendung von Methylenjodid kann im offenen Gefäß gearbeitet werden.

Aus 2 Mol. p-Xylidin und etwas mehr als 1 Mol. CH_2Cl_2 entsteht in 2 Stdn. bei 160—170° *1,4,5-Dixylylmethylendiamin*, $C_{17}H_{22}N_2$ = $CH_2[NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$; der Rohrinhalt wird in h. A. + Methylalkohol gel., die Lsg. mit KOH gefällt und der Nd. mit W. gewaschen; bräunliche Nadeln aus PAe., F. 138° (bei 135° Erweichen), sll. in Chlf., Bzl., PAe., A., Eg., l. in Ä. Chloroplatinat, $C_{17}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, gelber, krystallinischer Nd. Aus molekularen Mengen p-Xylidin, p-Xylenol und CH_2Cl_2 entsteht bei schnellem Erhitzen auf 270° uud langsamem Steigern der Temperatur auf ca. 350° in $2^1/_2$ Stdn. *1,4,6,9-Tetramethylacridin*; man löst das Prod. in w. A. + Methylalkohol, fügt konz. KOH hinzu und destilliert das sich abscheidende, braune Pulver unter vermindertem Druck; $C_{17}H_{17}N$ bildet grünlichgelbe Nadeln aus Essigester, F. 179,5—180,5° (korr.), sll. in Ä., Chlf., Bzl., l. in Aceton, Pyridin, PAe. Chloroaurat, $C_{17}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, orange Nadeln. — 1,3,4-Dixylylmethylendiamin, m-4-Xylidin und sein Chlorhydrat liefern in molekularen Mengen bei 2-stdg. Erhitzen im Rohr auf 270—300° ebenfalls 1,3,7,9-Tetramethylacridin, während 1,4,6,9-Tetramethylacridin analog aus 1,4,5-Dixylylmethylendiamin, p-Xylidin und seinem Chlorhydrat bei 250—270° entsteht.

2 Mol. ψ-Cumidin und 1 Mol. CH_2Cl_2 liefern in 3 Stdn. bei 210—240° *1,3,4,6,7,9-Hexamethylacridin*, $C_{19}H_{21}N$ (vgl. SENIER, GOODWIN), F. 217° (222° korr.). P. C. Austin fand, daß diese Base in kleinen Mengen durch kurzes Erhitzen im Reagensglas von ψ-Cumidin mit Methylenjodid bis zum Sieden des Gemisches dargestellt werden kann. Ein Zwischenprod. dieser Rk., wahrscheinlich *Di-ψ-cumylmethylendiamin*, $CH_2[NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$, wird erhalten, wenn man 12 g ψ-Cumidin, 9 g Methylenjodid und 10 g Kaliumhydroxyd mehrere Stdn. im Ölbad auf 190° erhitzt; nach dem Abkühlen wäscht man mit W. und wenig k. Aceton und kocht mit Aceton aus, woraus sich beim Abkühlen farblose Krystalle, sll. in Ä., CS_2, Aceton, Essigester, Bzl., Eg., l. in A., abscheiden. Chloroplatinat, $C_{19}H_{26}N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$.

9,11-Dimethylpheno-[α-N-CH-β]-naphthacridin, $C_{19}H_{15}N$, aus je 1 Mol. m-4-Xylidin, α-Naphthol und CH_2Cl_2 in 2 Stdn. bei 250—260°, gelbe Krystalle aus Amylalkohol, F. 155° (korr.), sll. in Bzl., Toluol, Chlf., l. in PAe., Eg. Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, gelber Nd. Für die Darst. der Base kann auch CH_2J_2 verwendet werden. — Analog entsteht aus β-Naphthol *9,11-Dimethylpheno-[β-N-CH-α]-naphthacridin*, $C_{19}H_{15}N$, Krystalle aus Amylalkohol, F. 153° (korr.) (vgl. ULLMANN, D.R.P. 123260; C. **1901**. I. 568). — p-Xylidin, α-Naphthol und CH_2Cl_2 liefern unter denselben Bedingungen *8,11-Dimethylpheno-[α-N-CH-β]-naphthacridin*, $C_{19}H_{15}N$, schwachgrüne Nadeln aus Amylalkohol, F. 122,5° (korr.), l. in Aceton, Bzl., Eg., sl. in PAe.; Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, gelber Nd. — Aus p-Xylidin, β-Naphthol u. CH_2Cl_2 oder CH_2J_2 entsteht *8,11-Dimethylpheno-[β-N-CH-α]-naphthacridin*, $C_{19}H_{15}N$, gelbliche Nadeln aus A. + Methylalkohol, F. 154° (korr.), sll. in Bzl., Toluol, PAe., Eg. Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, gelber Nd. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 247—48. 16/11.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1927—38. Nov. 1907. Galway. Queen's College.) FRANZ.

Ettore Mameli, *Über das Cubebin*. I. Mitteilung. Vf. bespricht zunächst in einem historischen Rückblick die bisher erschienenen Arbeiten über *Cubebin*, die seine Konstitution noch nicht aufzuklären vermocht haben. Nach Unterss. des Vfs. an 10 verschiedenen Proben Cubebin sind die bei diesem beobachteten Unterschiede in Farbe, F., Krystallform, Löslichkeit etc. Verunreinigungen zuzuschreiben, nach deren Entfernung man zu einem durchaus einheitlichen Prod. gelangt. Wahrscheinlich sind auch die Differenzen in den Befunden verschiedener Autoren durch den verschiedenen Reinheitsgrad der benutzten Präparate zu erklären. Man wird daher stets die Reinheit des Cubebins durch verschiedene Proben und Rkk. feststellen müssen. Bezüglich der Konstitution des Cubebins, $C_{20}H_{20}O_6$, ist erwiesen die Existenz von 2 Piperonylkernen im Molekül, da nach WEIDEL (Wiener Akad.-Ber. [2] **74**. 377; Jahresber. d. Chemie **1877**. 931) mit schm. KOH 50—70% Brenzcatechinsäure und nach POMERANZ (Monatshefte f. Chemie **8**. 466; **9**. 324) mit $KMnO_4$ Piperonylsäure entsteht. Letzterer hat auch die Ggw. einer OH-Gruppe in der von ihm angenommenen Formel $C_{10}H_{10}O_3$ erwiesen, so daß in der verdoppelten Formel $C_{20}H_{20}O_6$ zwei Hydroxyle, und zwar alkoh., anzunehmen sind. Vf. stellt nebenstehende Formel für das Cubebin auf, in der noch die Konstitution des Komplexes $[C_3H_3(OH)_2]$ aufzuklären ist.

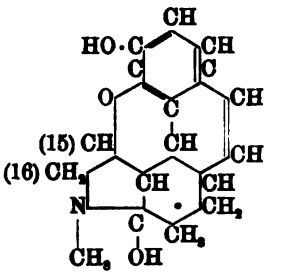


Experimenteller Teil. 10 Proben Cubebin, zum Teil aus dem Handel, teils nach SCHUCK (Jahresber. d. Chemie **1852**. 670), teils nach der umständlicheren, aber bessere Prodd. liefernden Methode von SCHMIDT (Arch. Pharm. **191**. 22) bereitet, waren verschieden im Aussehen und Verhalten. Nach mehrfachen Krystallisationen aus A. und Bzl. Nadeln, $C_{20}H_{20}O_6$, F. 131—132°, l. in CH_3OH u. Lg., wl. in PAe., unl. in Alkalien und Alkalicarbonaten; die Chlf.-Lsg. wird gelb, wohl unter Veränderung des Cubebins; l. in $POCl_3$ unter Rotfärbung, $[\alpha]_D = -45° 45'$. Kryoskopische Bestst. in Eg. ergaben im Mittel als Molekulargew. 265,71, ebullioskopische Bestst. in A. die Zahl 329,07, Theorie 356,2. Charakteristische Farbenrkk. fehlen dem Cubebin. Mit kons. H_2SO_4, kons. Halogensäuren, PCl_5, PCl_3, $POCl_3$, Oxalsäure, geschm. $ZnCl_2$ etc. gibt Cubebin eine Rotfärbung. Mit $KMnO_4$ wurden die von POMERANZ (l. c.) beschriebenen Prodd. erhalten, mit Chromsäuregemisch harzartige Verbb. und mit HNO_3 nur Nitrocubebin. Gegen Reduktionsmittel ist

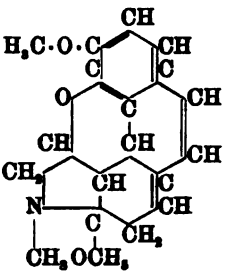
Cubebin beständig. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 483—506. 21/11. [12/9.] 1907. Pavia. Allg. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Hans Th. Bucherer, *Zur Konstitution des Morphins und Thebains.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch Unterss. (vergl. Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Dresden) über die Einw. schwefligsaurer Salze auf Pyridin und seine Derivate einerseits u. auf Morphin u. Thebain, die nach PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1984; C. **1907**. II. 155) als Abkömmlinge des Pyridins aufzufassen sind, andererseits kommt Vf. zu nachstehenden Formeln für *Morphin* (I.) u. *Thebain* (II.), die sich eng an die alten KNORRschen, durch den Morpholin- oder Oxazinring

I.



II.



gekennzeichneten Formeln anlehnen, im Gegensatz zu diesen aber noch eine Bindung zwischen dem in der 5-Stellung befindlichen C u. einem C des Morpholinringes aufweisen. Über die Unterss. soll demnächst ausführlicher berichtet werden. Vf. unterwirft die Formeln einer eingehenden Diskussion, für die auf das Original verwiesen sei. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 428—32. 26/11. 1907. Dresden. Lab. für Farbenchemie u. Färbereitechnik der Techn. Hochsch.) BUSCH.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins. XVI. Mitteilung.* **Ludwig Knorr** und **Heinrich Hörlein**, *Über ein neues Chlorokodid.* In einer früheren Arbeit haben Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3341; C. **1907**. II. 919) die Gründe auseinandergesetzt, die bei der *Apomorphinbildung* für eine Verschiebung der Kohlenstoffkette von Stellung 5 nach 8 des Phenanthrenkernes sprechen; um einen tieferen Einblick in die sich hierbei abspielenden Vorgänge zu gewinnen, haben sie nunmehr das *β-Chloromorphid* genauer untersucht, das nach ACH und STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4281; C. **1907**. II. 1851) ein Zwischenprod. dieser Rk. darstellt. Die Methylierung dieser Base lieferte ein als „*β-Chlorokodid*" bezeichnetes Isomeres der bereits bekannten *α*-Verb., das dann auch aus letzterer, sowie aus Kodein und Pseudokodein durch Behandeln mit HCl erhalten werden konnte. Bei der Reduktion geht das *β*-Chlorokodid, ebenso wie die *α*-Verb., in *Desoxykodein* (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 376; C. **1907**. I. 741; KNORR, WAENTIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3860; C. **1907**. II. 1631) über; hiernach müssen *β*-Chloromorphid und *β*-Chlorokodid noch das gleiche Ringsystem wie das Morphin enthalten, und die Isomerie der beiden Chloromorphide und Chlorokodide ist als optische oder Stellungsisomerie zu deuten, ebenso wie die Beziehung der isomeren Morphine und Kodeine. Im Einklang hiermit werden bei der Hydrolyse des *β*-Chlorokodids andere Prodd. als aus der *α*-Verb. erzielt. Letztere liefert hierbei das Pseudokodein, das auch bei der analogen Umsetzung des Bromokodids auftritt; aus dem *β*-Chlorokodid entsteht dagegen als Hauptprod. das *Isokodein*, neben dem vor kurzem von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3844; C. **1907**. II. 1630) beschriebenen *Allopseudokodein*. Die letzterwähnte Base ist identisch mit der von LEES (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1408; C. **1907**. II. 1249) *β-Isokodein* genannten

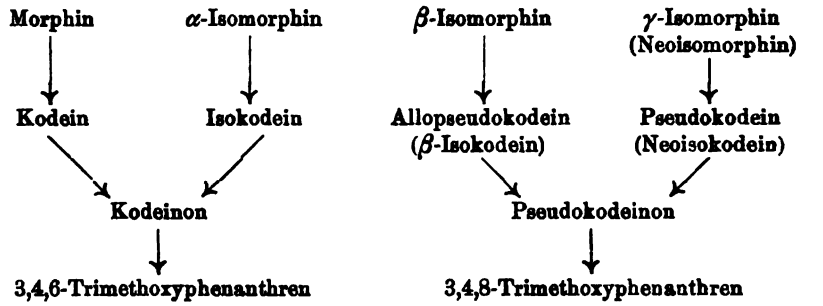
Substanz; das Gleiche gilt für das *γ-Isomorphin* von OPPÉ und das *Neoisomorphin* von LEES; dagegen hat sich die frühere Annahme der Vff., die „*B-Base*" von LEES und TUTIN sei ein verunreinigtes *Pseudokodein*, als irrtümlich herausgestellt; sie ist nichts anderes als das Isokodein der Vff.

Während das *α-Chloromorphid* ein α_D von -375^0 zeigt, ist das *β-Chloromorphid* nur schwach linksdrehend: $[\alpha]_D^{15}$ in Chlf. = -5^0; bei der Methylierung mit Diazomethan geht es nahezu quantitativ in *β-Chlorokodid*, $C_{18}H_{20}O_2NCl$, über. Derbe, unregelmäßige Schuppen aus A., rechteckige Blättchen aus Ä., die gleichzeitig mit *α*-Chlorokodid bei 152—153° schm. (F. der Mischprobe dagegen ca. 30° tiefer); das Drehungsvermögen ist im Gegensatz zur *α*-Verb. ebenfalls nur klein: $[\alpha]_D^{15}$ in absol. A. = -10^0. — Zur *Umwandlung von Kodein, Pseudokodein und α-Chlorokodid in β-Chlorokodid* erhitzt man am besten 24 Stunden im Rohr mit rauchender Salzsäure auf 60—70°. — Von Zinkstaub und A. wird das *β*-Chlorokodid viel schwerer angegriffen als das *α*-Isomere; zur Trennung des sich bildenden *Desoxykodeins*, $C_{18}H_{21}O_2N$, von noch unveränderter Chlorverb. löst man das Gemisch in sd. A., worauf beim Abkühlen die Hauptmenge des *β*-Chlorokodids auskrystallisiert; aus dem Filtrat fällt dann mit alkoh. HCl das wl. Chlorhydrat (F. ca. 165° und 270°; $[\alpha]_D^{15}$ = $+87^0$) des Desoxykodeins aus, während das ll. Salz des *β*-Chlorokodids gel. bleibt. — Die Verseifung des *β*-Chlorokodids wurde durch mehrstdg. Kochen mit verd. Essigsäure bewirkt; das Rohprod. glich im F. (140—150°) und im Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{15}$ in Chlf. = -170^0) dem bei der Hydrolyse des Bromokodids resultierenden Rohisokodein; es gelang indessen auch durch 8-maliges Umlösen aus Essigester nicht, daraus reines Isokodein zu isolieren, die so erhaltenen Krystalle waren vielmehr mit der „*A-Base*" von LEES und TUTIN identisch, die eine *Molekularverb. von Isokodein und β-Isokodein* ist. Zum Ziele führte schließlich die Überführung des Rohprod. in das saure Oxalat, $C_{18}H_{21}O_3N \cdot C_2H_2O_4$ (nach zwölfmaligem Umkrystallisieren aus verd. A. rechteckige Blättchen, F. 235°), welches dann bei der Zerlegung mit Alkali reines Isokodein lieferte: rhombische Prismen aus Essigester; F. 172°; $[\alpha]_D^{15}$ in Chlf. = -152^0. — In der Mutterlauge fand sich das *Allopseudokodein* (*β-Isokodein von Lees*), das nach der gleichen Methode inzwischen von GRIMME auch bei der Verseifung des *Bromokodids* nachgewiesen wurde. — Mittels der *Jodmethylate* lassen sich Iso- und Allopseudokodein ebenfalls trennen; 3 g des zuvor zweimal aus Essigester umgel. Gemisches ergaben hierbei 2,6 g *Isokodeinjodmethylat* (prismatische Nadeln, Zersetzungspunkt 270°, $[\alpha]_D^{15}$ in W. = -102^0) und 1,1 g *Allopseudokodeinjodmethylat* (rechteckige Blättchen, F. 215 bis 216°, $[\alpha]_D^{15}$ = -142^0). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4883—89. 7/12. [26/11.] 1907. Jena. I. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins. XVII. Mitteilung.* **Ludwig Knorr** und **Heinrich Hörlein**, *Über die Beziehung des Isokodeins zum Kodein.* Das *Allopseudokodein* (= *β-Isokodein von Lees*, vgl. das voranstehende Ref.) und das *Pseudokodein* ergeben bei der Oxydation das gleiche Keton: *Pseudokodeinon*, unterscheiden sich demnach nur durch die Konfiguration des asymm. Kohlenstoffatoms 8 im Phenanthrenkern. — In ebenfalls naher Beziehung zueinander stehen aber auch *Kodein* und *Isokodein*; denn letztere Base, die Vff. jetzt durch Hydrolyse des *β*-Chlorokodids (vgl. das voranstehende Ref.) in größerer Menge herstellten, gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lsg. unter denselben Verhältnissen und mit fast gleicher Ausbeute wie Kodein das Keton *Kodeinon*. Letzteres wurde als *Oxim* identifiziert: rechteckige Blättchen, die unter Verlust von Krystallalkohol bei etwa 140° sintern und dann bei ca. 212° unter Rotfärbung schm. — Kodein und Isokodein sind hiernach ebenfalls strukturidentisch und unterscheiden

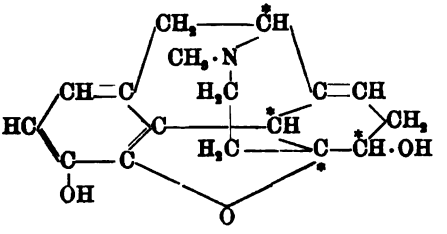
sich lediglich durch die Konfiguration am asymm. Kohlenstoffatom 6 des Phenanthrenkernes.

Die Isomerie der 4 Morphine und Kodeine ist nunmehr völlig aufgeklärt; ihre genetischen Beziehungen zueinander ersieht man leicht aus der folgenden Übersicht:

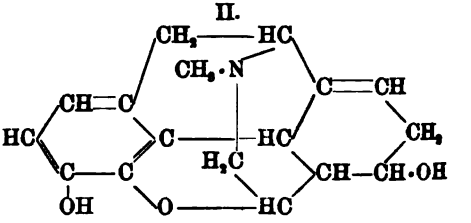


Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der „*Brückenringformel*" (I.) für das „*Morphin*", die Vff. vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3347; C. **1907**. II. 919) aufgestellt haben [die gleiche Angliederung des Nebenringes ist auch von FALTIS (Pharm. Post **39**. 497; C. **1906**. II. 1011) — allerdings ohne Beifügung experimentellen Materials — befürwortet worden]; dagegen ließen sie

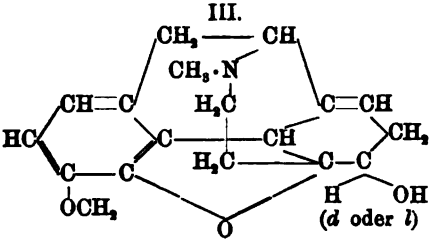
I.



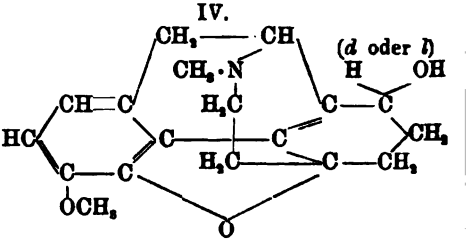
II.



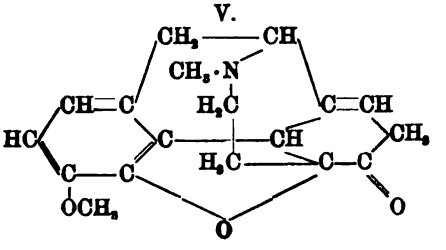
III.



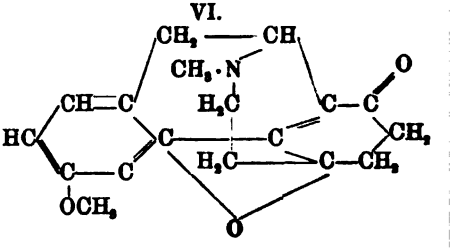
IV.



V.

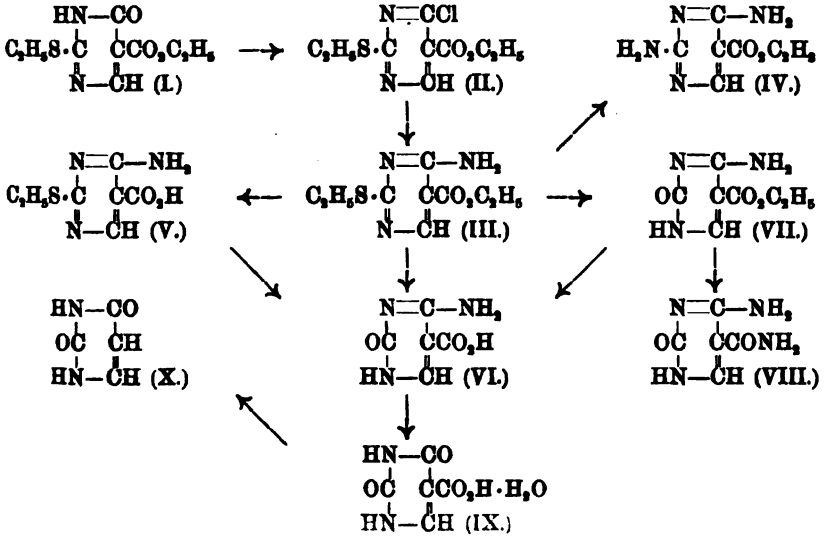


VI.



sich mit der Morphinformel BUCHERERs (vgl. S. 386), nach welcher dieses Alkaloid ein tertiärer Alkohol sein soll, nicht vereinigen (die Auffassung BUCHERERs von der Bindung des indifferenten Sauerstoffs, welche zu einer Morphinformel II. führen würde, erscheint den Vff. dagegen „immerhin der Erwägung wert"). In der Morphinformel I. sind die 4 durch * kenntlich gemachten asymm. C-Atome vorhanden; durch die Brücke von 5 nach 9 werden jedoch Konfigurationsänderungen an den C-Atomen 5, 9 und 13 unmöglich, so daß nur noch 2 optisch Isomere, entsprechend den beiden Konfigurationen am C-Atom 6, denkbar und tatsächlich im *Morphin* und *α-Isomorphin* auch bekannt geworden sind. Diesen beiden Phenolen entsprechen die Methyläther III., das *Kodein* und *Isokodein*. *β-* und *γ-Isomorphin*, sowie deren Methyläther, *Allopseudokodein* und *Pseudokodein*, unterscheiden sich von den Verbb. der ersten Gruppe durch die Stellung des Alkohol-Hydroxyls in 8 (vgl. Formel IV.). Für das *Kodeinon* und *Pseudokodeinon* ergeben sich dann die Formeln V. und VI. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4889—92. 7/12. [26/11.] 1907. Jena. I. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Henry L. Wheeler und **Carl O. Johns**, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Cytosin-5-carbonsäure.* 26. Mitteilung.) (Vgl. Amer. Chem. Journ. **38**. 358; C. **1907**. II. 1635.) 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureester (I.) (vgl. Amer. Chem. Journ. **37**. 392; C. **1907**. I. 1632) reagiert mit $POCl_3$ glatt unter B. der entsprechenden *6-Chlorverb.* (II.), die beim Stehen mit alkoh. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen glatt in das *6-Aminoderivat* (III.) übergeht. Wird der Mercaptoaminoester (III.) mit alkoh. NH_3 erwärmt, so wird (bei ca. 170°) die Mercaptogruppe abgespalten und *2,6-Diaminopyrimidin-5-carbonsäureester* (IV.) gebildet. Bei vorsichtigem Erwärmen mit verd. alkoh. KOH wird der Mercaptoaminoester leicht zu *2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäure* (V.) verseift. Bei energischerer Einw. wird auch die Mercaptogruppe abgespalten u. *Cytosin-5-carbonsäure* (VI.) gebildet. Bei mäßiger Einw. von kons. HCl auf den Mercaptoaminoester (III.) wird zuerst die Mercaptogruppe beseitigt und *Cytosin-5-carbonsäureester* (VII.) gebildet, der durch wss. NH_3 bei 150° teilweise in *Cytosin-5-carbonsäureamid* VIII.) übergeführt wird. Bei längerem Kochen mit HCl wird der Mercaptoamino-



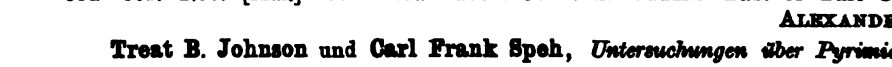
ester vollkommen verseift, und es entsteht *Cytosin-5-carbonsäure* (VI.). Die Umwandlungen der neuen Pyrimidine u. der Gang der Synthese der Cytosin-5-carbonsäure ist aus dem obigen Schema ersichtlich.

Experimentelles. *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{11}O_2N_2SCl$ (II.), Öl, Kp_{20}. 203°. — *2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{13}O_2N_3S$ (III.), rechtwinklige Platten (aus A.), F. 102°, ll. in h., l. in k. A., unl. in W., ll. in HCl. — *2,6-Diaminopyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_7H_{10}O_2N_4$ (IV.), Nadeln (aus A.), F. 205—206°, wl. in k. A., W., l. in HCl. — *2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäure*, $C_7H_9O_2N_3S$ (V.), mkr. Prismen (aus A.), zers. sich bei 230° unter Aufbrausen, wl. in h. A., etwas l. in h. W., ll. in NH_3 u. in überschüssiger HCl. — *Cytosin-5-carbonsäure*, $C_5H_5O_2N_3$ (VI.), sehr fein verteilter Nd. (aus NH_3 mit Eg. gefällt), zers. sich bei 256—257° unter Aufbrausen. Die wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$, Pikrinsäure, Bleiacetat keine Ndd., mit $AgNO_3$ geringe Trübung. Beim Kochen mit 20%iger H_2SO_4 geht sie in Uracil-5-carbonsäure, $C_5H_4O_4N_2 \cdot H_2O$ (IX.) (mkr. Prismen, aus W., die sich bei 277° zers.), über. Beim Erhitzen mit 20%iger H_2SO_4 auf 162—167°, sowie bei langem Kochen mit kons. HCl wird Uracil (X.) gebildet. Cytosin kann demnach in den Nucleinsäuren nicht als 5-Carbonsäurederivat enthalten sein. Saures Hydrochlorid der Cytosin-5-carbonsäure, $C_5H_5O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$, entsteht, wenn man die S. aus 20%iger HCl krystallisiert. Zugespitzte Prismen, F. 275—276°. — *Cytosin-5-carbonsäureäthylester*, $C_7H_9O_2N_3$ (VII.), Nadeln, die sich bei ca. 260—275° bräunen und langsam zers. — *Cytosin-5-carbonsäureamid*, $C_5H_6O_2N_4$ (VIII.), haarförmige Nadeln, die beim Erhitzen keinen bestimmten F. oder Zersetzungspunkt zeigen. (Amer. Chem. Journ. **38**. 594—602. Nov. [Mai.] 1907. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Treat B. Johnson und **Carl Frank Speh**, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Thymin-5'-carbonsäure*. 27. Mitteilung. Da die Möglichkeit besteht, daß in den Nucleinsäuren Uracil, Thymin und Cytosin durch Säureamid- oder Polypeptidgruppen gebunden sind, so sind schon früher eine Reihe von Carbonsäurederivaten dieser Pyrimidine dargestellt worden. In der vorliegenden Abhandlung werden Darst. und Eigenschaften der *Thymin-5'-carbonsäure* beschrieben. Das C-Atom des Methylradikals im Thymin ist zur Unterscheidung von der 7-Stellung im Purinmolekül mit 5' bezeichnet. Thymin-5'-carbonsäure kann mit 20%ig. H_2SO_4 auf 160—170° erhitzt werden, ohne daß sie verändert wird. Thymin kann deshalb in den Nucleinsäuren nicht als 5'-Carbonsäurederivat enthalten sein. Da von den Carbonsäuren der genannten 3 Pyrimidine nur Uracil-5-carbonsäure beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 quantitativ in Uracil übergeführt wird, so kann nur Uracil in den Nucleinsäuren durch die Gruppe —CONH, und zwar als 5-Carbonsäurederivat gebunden sein.

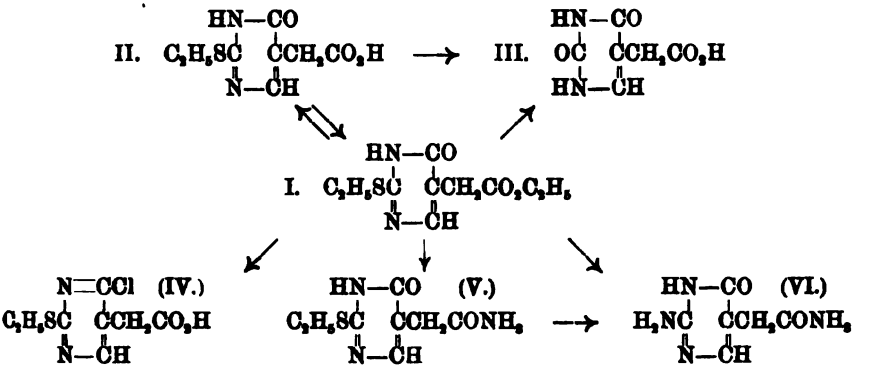
Es ist früher gezeigt worden, daß sich jedes α-Derivat des β-Oxyakrylsäureesters (Formylessigsäureesters) mit Pseudothioharnstoff unter B. eines 2-Mercaptopyrimidins kondensiert. Auch Formylbernsteinsäurediäthylester kondensiert sich entsprechend der Gleichung:



(I.)

glatt mit Pseudoäthylthioharnstoff unter B. von *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester* (I.). Dieser Ester wird beim Digerieren mit kons. wss. oder mit alkoh. HCl quantitativ in *Thymin-5'-carbonsäure* (III.) übergeführt. — *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäure* (II.) entsteht aus dem Ester beim Verseifen mit

alkoh. KOH. Sie wird durch HCl gleichfalls in Thymin-5'-carbonsäure umgewandelt. Der 2-Äthylmercaptoester gibt mit $POCl_3$ glatt das *6-Chlorderivat* (IV.). Beim Erhitzen mit NH_3 wird er in *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-acetamid* (V.) und *2-Amino-6-oxypyrimidin-5-acetamid* (VI.) umgewandelt. — *Thymin-5'-carbonsäure* ist in W. wl. und schmilzt fast bei derselben Temperatur wie Thymin (315—320°). Sie krystallisiert wasserfrei und ist eine starke Säure. Mit Bleiacetat gibt sie ein unl., krystallinisches Pb-Salz, dagegen wird die wss. Lsg. durch $BaCl_2$ und Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Kaliumwismutjodid gibt gelben krystallinischen Nd.

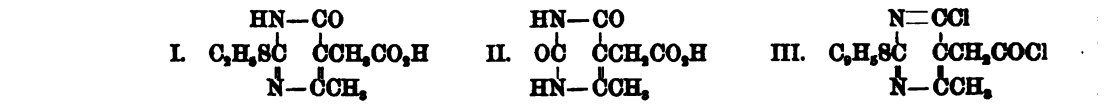


Experimentelles. *Formylbernsteinsäurediäthylester*, $C_9H_{14}O_5$ = $C_2H_5CO_2 \cdot CH(CHO)CH_2CO_2C_2H_5$, entsteht als Na-Salz, wenn in wasserfreiem Ä. suspendiertes Na allmählich mit einem Gemisch äquimolekularer Mengen Ameisen- u. Bernsteinsäureester versetzt wird. Schüttelt man die äth. Lsg. nach 10—12-stünd. Stehen mit k. W., so erhält man eine wss. Lsg. des Na-Derivates, aus der durch HCl der freie Ester gefällt wird. Dickes gelbes Öl, Kp_{20}. 158—160°. — *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_3N_2S$ (I), wird erhalten, wenn man die wss. Lsg. des Na-Salzes des Formylbernsteinsäureesters mit äquimol. Mengen Pseudothioäthylharnstoffhydrobromid u. KOH versetzt und 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Schlanke Nadeln (aus A.), Prismen (aus Wasser), F. 146—147°. — *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäure*, $C_8H_{10}O_3N_2S$ (II.), Nadeln und quadratische Platten (aus W.), F. 184° unter Entw. von CO_2 und Mercaptan. K-Salz, $C_8H_9O_3N_2SK$, lange Nadeln (aus sehr konz. wss. Lsg.). — *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure*, $C_8H_9O_2N_2SCl$ (IV.), Krusten prismatischer Krystalle (aus A.), F. 132°. — *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-acetamid*, $C_8H_{11}O_2N_3S$ (V.), wurde aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureester bei 2-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140—150° erhalten. Prismatische Krystalle (aus W.), F. 214° unter geringem Aufbrausen. Beim 2-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 170—180° entstand *2-Amino-6-oxypyrimidin-5-acetamid*, $C_6H_9O_2N_4$ (VI.). Prismatische Krystalle (aus W.), die sich bei 260—266° bräunen u. bei ca. 280° unter starkem Aufbrausen zers. — *Thymin-5'-carbonsäure*, $C_6H_6O_4N_2$ (III.), mkr. Krystallkörner (aus sd. W.), F. 315—320° unter Zers., unl. in A. 100 Tle. W. lösen bei 30° ca. 0,4 Tle. K-Salz, $C_6H_5O_4N_2K \cdot {}^1/_2H_2O$, prismatische Krystalle (aus W.). Pb-Salz, $(C_6H_5O_4N_2)_2Pb \cdot H_2O$ ($1{}^1/_2H_2O$?). — *Thymin-5'-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{10}O_4N_2$, wurde durch Verestern der S., wie üblich, erhalten. Rechtwinklige Platten (aus sd. A.), F. 204 bis 210°. (Amer. Chem. Journ. **38**. 602—13. Novbr. [4/7.] 1907. New-Haven. Conn.)

ALEXANDER.

Treat B. Johnson u. Frederick W. Heyl, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von 4-Methyluracil-5-essigsäure.* 28. Mitteilung. Analog wie 2-Äthyl-

mercapto-6-oxypyrimidin-5-essigester aus Pseudothioäthylharnstoff und Formylbernsteinsäureester (vergl. das vorstehende Referat) wird bei der Kondensation von Pseudothioäthylharnstoff mit Acetylbernsteinsäureester (FITTIG u. SPENCER, LIEBIGs Ann. 283. 67; C. 95. I. 261) in guter Ausbeute *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure* (I.) gebildet. Es wird nicht, wie beim Formylbernsteinsäureester, der Mercaptoester, sondern gleich die freie S. erhalten, weil bei der Kondensation überschüssiges KOH zugegen sein muß. Beim Digerieren mit konz. HCl geht 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure in *4-Methyluracil-5-essigsäure* (II.) über. Kocht man dagegen eine alkoh. Lsg. der Mercaptosäure mit einer kleinen Menge HCl, so entsteht ein Gemisch von *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxy-5-essigsäureäthylester* u. *4-Methyluracil-5-essigsäureäthylester*. Der letztere Ester kann auch aus der entsprechenden S. durch Kochen mit A. und H_2SO_4 erhalten werden. Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 geht die Mercaptosäure (I.) in die entsprechende 2-Aminosäure über. Mit $POCl_3$ reagiert die Mercaptosäure glatt unter B. von *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-acetylchlorid* (III.), das durch k.



W. sofort in *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure* übergeführt wird. Beim Eingießen des Säurechlorids in k., alkoh. NH_3 entsteht *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-acetamid*. 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure ist bei Ggw. von NH_3 sehr beständig. Sie kann mit alkoh. NH_3 auf 120° erhitzt werden, ohne daß sie verändert wird. Beim Erhitzen auf 135° wird aber das Chloratom durch NH_2 ersetzt und *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-aminopyrimidin-5-essigsäure* gebildet. Beim Erhitzen der 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure mit alkoh. NH_3 auf 170—180° wird auch die Mercaptogruppe ersetzt, und es entsteht *2,6-Diamino-4-methylpyrimidin-5-essigsäure*.

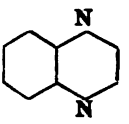
4-Methyluracil-5-essigsäure (II.) ist in W. schwerer l., als Thymin-5'-carbonsäure (vgl. JOHNSON und SPEH, l. c.). Sie gibt charakteristische K-, Ba-, Pb-Salze, die aus W. mit Krystallwasser krystallisieren. Die wss. Lsg. der S. wird durch $BaCl_2$ oder Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Beim Erhitzen mit 20%iger H_2SO_4 bleibt die S. unverändert.

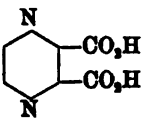
Experimentelles. *2-Methylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure*, $C_8H_{10}O_3N_2S$. B. 10 g Pseudomethylthioharnstoffhydrojodid werden in W. gelöst, mit 10 g Acetylbernsteinsäurediäthylester und 5 g KOH 8—10 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann auf dem Dampfbade erwärmt und nach dem Abkühlen mit HCl angesäuert. Flache Prismen (aus h. W.), F. 270 bis 272° unter Aufbrausen. — Analog entsteht *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure*, $C_9H_{12}O_3N_2S$. Lange Prismen (aus sd. Benzonitril oder Nitrobenzol), zers. sich bei ca. 250° unter Entw. von CO_2 und Mercaptan, unl. in k., wl. in h. W. K-Salz, $C_9H_{11}O_3N_2SK$, mkr. Nadeln (aus 50%igem A.), sll. in W. — *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester*, $C_{11}H_{16}O_3N_2S$, haarförmige Krystalle (aus A.), F. 163—165°. — *4-Methyluracil-5-essigsäure*, $C_7H_8O_4N_2$ (II.). Lange, durchscheinende Prismen (aus h. W.), sintert bei ca. 329° und zers. sich bei 340° unter starkem Aufbrausen. Wird durch Brom in Eg. bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. 100 g W. lösen 0,9 g der S. K-Salz, $C_7H_7O_4N_2K \cdot 3H_2O$, sll. in W. Ag-Salz, $C_7H_7O_4N_2Ag$, gelatinöser, nicht krystallisierender Nd. Ba-Salz, $(C_7H_7O_4N_2)_2Ba \cdot H_2O$, kleine Prismen. Pb-Salz, $(C_7H_7O_4N_2)_2Pb \cdot H_2O$, Platten. — *4-Methyluracil-5-essigsäureäthylester*, $C_9H_{12}O_4N_2$, Nadeln (aus 95%igem A.), F. 221 bis 222°. — *4-Methyluracil-5-essigsäuremethylester*, $C_8H_{10}O_4N_2$, feine Nadeln (aus

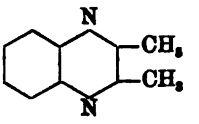
Methylalkohol), F. 280—282°. — *2-Amino-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure*, $C_7H_9O_3N_3$, Nadeln (aus W.), die sich bei 322° unter Aufbrausen zers. — *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure*, $C_9H_{11}O_2N_2SCl$, Nadeln (aus W.), F. 118—119° unter Entw. von CO_2, l. in sd., unl. in k. Bzl., sll. in A. — *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-acetamid*, $C_9H_{12}ON_3SCl$, Platten (aus W.), die sich bei 167° zers., sll. in h. A., l. in Bzl., unl. in verd. NaOH. — *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-aminopyrimidin-5-essigsäure*, $C_9H_{13}O_2N_3S$, Nadeln (aus 95%igem A.), F. 221°. — *2,6-Diamino-4-methylpyrimidin-5-essigsäure*, $C_7H_{10}O_2N_4$, kleine Prismen (aus W.), F. 279—280° unter Aufbrausen, l. in Alkali und SS. (Amer. Chem. Journ. **38**. 659—70. Dezbr. [6/7.] 1907. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

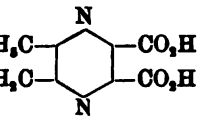
S. Gabriel und **Adolf Sonn**, *Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrasinreihe.* Die Oxydation des Chinoxalins (I.), welche von HINSBERG unter Benutzung von HNO_3, bezw. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ erfolglos versucht wurde, führt bei Verwendung von $KMnO_4$ zur *2,3-Pyrasindicarbonsäure* (II.). Das gleiche ist der Fall bei einem homologen Chinazolin mit Methylgruppen im heterocyclischen Ring; es entstand hier eine Alkylpyrasindicarbonsäure. — Chinoxalin in heißem W. und n. Kalilauge wird mit einer h., 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. gemischt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die *Pyrasin-o-carbonsäure*, die aus der vom Manganschlamm abfiltrierten Lsg. über ihr Ag- oder Ba-Salz erhalten wird, krystallisiert aus W. in Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, schm. wasserfrei bei 193° unter CO_2-Abspaltung; ll. in W., l. in Methylalkohol, Aceton u. Essigester, wl. in A., Ä., Chlf. und PAe. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeSO_4$ bordeauxrot. — $Cu \cdot C_6H_2O_4N_2$. Grüne Krystalle. — $Ag_2 \cdot C_6H_2N_2O_4$. Voluminös; verpufft beim Erhitzen. — Bei 2-stdg. Erhitzen der Dicarbonsäure mit der 10—15-fachen Menge Eg. im Rohr auf 180° wird in guter Ausbeute das *Pyrasin* erhalten.

Bei der Kondensation von freiem o-Phenylendiamin mit Diacetyl in wss. Lsg. entsteht das *2,3-Dimethylchinoxalin* (III.), welches von dem überschüssigen Diamin

I. 

II. 

III. 

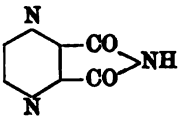
IV. 

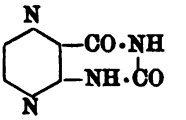
durch Dest. mit Wasserdampf getrennt wird. Zweckmäßig geht man bei seiner Darst. von dem Diacetylmonoxim aus, indem man dieses mit essigsaurem o-Phenylendiamin in wss. Lsg. erwärmt u. das erhaltene Gemisch der Dest. mit Wasserdampf unterwirft. Das Dimethylchinoxalin wird aus W. in wasserhaltigen Nadeln, aus Aceton in acetonhaltigen Spießen erhalten; die wasserhaltige Substanz schm. bei ca. 85°, wird dann wieder fest, fängt bei 104° an zu sintern u. ist bei 106° geschm.; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln u. in SS., besitzt einen eigentümlichen Geruch. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_4$. Orangerote Prismen, zers. sich beim Erhitzen allmählich. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Krystalle, zers. sich von 130° an. — Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadelbüschel. F. 189°. — Beim Erwärmen des Dimethylchinoxalins in h. W. + n. KOH mit wss. $KMnO_4$-Lsg. entsteht die *Dimethylpyrasin-o-dicarbonsäure* (IV.); rhombische Prismen aus h. W., enthält 2 Mol. Krystallwasser, schm. wasserfrei bei 200° unter Schäumen; ll. in W.; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeSO_4$ bordeauxrot. — $Ag_2 \cdot C_8H_6O_4N_2$. Wl. — Die Dicarbonsäure gibt beim Erhitzen mit Eg. das *2,3-Dimethylpyrasin*, dessen $HgCl_2$-Doppelsalz sich bei 170° zers., u. dessen Pikrat bei 150° schm. — Bei der Dest. der beiden Dicarbonsäuren im Vakuum

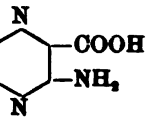
entstehen unter Abspaltung von 1 Mol. CO_2 die entsprechenden Monocarbonsäuren. Die Pyrazindicarbonsäure liefert die *Pyrazinmonocarbonsäure* (F. 222°), die Dimethylpyrazindicarbonsäure die *2,3-Dimethylpyrazin-5-carbonsäure*, $C_4HN_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Letztere krystallisiert aus W. in Nadeln vom F. 182°, gibt mit $FeSO_4$ eine orangerote Lsg. — Ca-Salz. Hellgrüne Krystalle. — Pb-Salz. Nadeln. — $Ag \cdot C_7H_7O_2N_2$. Schleimig.

Derivate der Pyrazin-o-carbonsäure. Beim Kochen der S. mit Thionylchlorid oder Acetanhydrid wird das *Anhydrid der Pyrazin-o-carbonsäure*, $C_8H_4O_3N_2$, erhalten; Nadeln aus Acetanhydrid oder Krystalle aus Essigester, zers. sich von ca. 170° an; läßt sich im Vakuum unter teilweiser Zers. sublimieren; l. in Essigester und Aceton, wl. in Bzl., PAe., Ä.; l. in w. W. unter Rückbildung der S. — *Dimethylester*, $C_4H_2N_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$, aus der S., Methylalkohol u. HCl dargestellt. Spießförmige Krystalle, sintern bei 47°, schm. bei 50°, ll. in W., A., Ä., unl. in Bzl., PAe. — *Diamid*, $C_4H_2N_2(CO \cdot NH_2)_2$, aus dem Dimethylester durch methylalkoh. NH_3. Oktaeder aus h. W., schm. bei 240° unter Zers., swl. in den üblichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen des Diamids im Vakuum entsteht das *Imid* (V.); flache Stäbchen aus h. A., schräg abgeschnittene, flache Prismen aus w. W., F. 245°, l. in verd. Alkalien und NH_3, unl. in SS. — K-Salz. Nadeln.

Wie GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2831; C. **1902**. II. 995) gezeigt haben, gibt das Pyridin-4,5-dicarbonsäurediamid mit Bromlauge neben der Pyridin-4-amino-5-carbonsäure das Dioxycopazolin. In ähnlicher Weise erhält man aus dem Diamid der Pyrazin-o-carbonsäure (1 Mol.) mit 2 Mol. Bromlauge auf dem Wasserbade die *Verb.* $C_6H_4O_2N_4$ (VI.); Stäbchen aus h. W.; färbt sich beim Erhitzen allmählich dunkler, ist bis 300° nicht geschm., l. in Alkalien u. NH_3, unl. in SS. — Erwärmt man das Diamid (1 Mol.) mit 1 Mol. Hypobromit auf dem Wasserbade, so entsteht die *Pyrazin-2-amino-3-carbonsäure* (VII.); Nadeln aus h.

V. 

VI. 

VII. 

W., F. 209—210° unter Zers., sublimiert im Vakuum unzers.; l. in verd. S. — $Ba(C_6H_4O_2N_3)_2$. Krystalle. — Au-Salz. Rhombische Prismen. — Pt-Salz. Ll. — Cu-Salz. Grüne Krystalle. — Pb-Salz. Wl. Krystalle. — Beim Erhitzen über ihren F. geht die Aminopyrazincarbonsäure in das *2-Aminopyrazin*, $C_4H_3N_3 \cdot NH_2$, über; gelbliche Krystalle aus Essigester, sintert von 110° an, ist bei 117° geschm., ist ll. in W., A., Aceton, Essigester, unl. in Ä., ll. in verd. SS. u. gibt mit diesen, sowie mit $PtCl_4$, $AuCl_3$, $HgCl_2$, $AgNO_3$ krystallinische Salze; es zeigt mit Chlf. u. KOH die Isonitrilrk. — *Pikrat*, $C_4H_5N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Swl. Spieße; sers. sich beim Erhitzen allmählich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4850—60. 7/12. [25/11.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

T. Brailsford Robertson, *Über die Dissociation der Lösungen der neutralen Natrium- und Ammoniumcaseinate* (cf. Journ. of Biol. Chem. **2**. 337; C. **1907**. I. 901). Ebenso wie Serumglobulin kann auch *Casein* in Ggw. von Basen oder auch in neutralen Lagg., was die Dissociationskonstanten anbetrifft, als eine schwache, nicht amphotere S. betrachtet werden. Vf. mißt bei 25°, ähnlich wie er es für Serumglobulinate ausgeführt hat (Journ. of Physical Chem. **11**. 437; C. **1907**. II. 1704), die Leitfähigkeiten von verschieden kons. neutralen Lagg. von *Natriumcaseinat* und von *Ammoniumcaseinat*, hergestellt durch Schütteln des betreffenden Hydroxyds mit einem Überschuß von Casein und Abfiltrieren. Aus den gemessenen

Leitfähigkeiten werden unter der Annahme, daß hier das Casein als eine schwache, nicht amphotere S. betrachtet werden kann, und daß das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz gilt, die Konstanten desselben nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Für Natriumcaseinat ergibt sich so die Dissoziationskonstante zu 0,0395, die Geschwindigkeit des Caseinions zu $2{,}6 \cdot 10^{-5}$. — Für Ammoniumcaseinat ist die Dissoziationskonstante, in gleicher Weise berechnet, 0,0428, aber es ergibt sich für $U + v$ (Wanderungsgeschwindigkeit des $NH_4^{\cdot} +$ der des Caseinions) scheinbar ein Wert, der wesentlich kleiner ist als die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit des Ammoniumions allein. Das weist darauf hin, daß hier komplexe Ionen vorliegen, daß in der Lsg. des Ammoniumcaseinats amphotere Salze von der Form $NH_4X^+ + OH^-$ oder $NH_4^+ + XOH^-$ vorhanden sind. Die Existenz solcher komplexer Proteinionen, welche das Metallion in nicht dissoziierbarer Form enthalten, hat J. LOEB in seinen Arbeiten über organische Gewebe vorausgesagt. Es ist möglich, daß in den Lsgg. von Natriumcaseinat auch ähnliche komplexe Ionen vorhanden sind, daß aber der größte Teil des Caseins als amphoteres Salz zugegen ist, und daß sich deshalb für den Wert von U nicht dieselben Unregelmäßigkeiten ergeben. (Journ. of Physical Chem. **11**. 542—43. Oktober 1907. Univ. of California. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab.) BRILL.

Lucius L. Van Slyke u. **Donald D. Van Slyke**, *Die Hydrolyse der Natriumsalze des Caseins.* Die Menge Alkali, die durch *Casein* neutralisiert wird, wird mit verschiedenen Indicatoren verschieden gefunden. Sie ist bei Anwendung von Phenolphthalein größer, als bei Anwendung von Lackmus oder Methylorange. LAQUEUR und SACKUR (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 197; C. **1903**. I. 39) haben unter der Annahme, daß der durch Phenolphthalein angezeigte Neutralisationspunkt der richtige sei, das Äquivalentgewicht des Caseins bestimmt. Da diese Annahme willkürlich ist, haben Vff. versucht, den Neutralisationspunkt unabhängig von Indicatoren, und zwar aus der Leitfähigkeit zu bestimmen. Versetzt man eine Lsg. einer starken Base mit bestimmten Säuremengen u. trägt die Leitfähigkeiten als Ordinaten, die Säuremengen als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine Kurve, die bei starken SS., wie H_2SO_4, in gerader Linie zum Neutralisationspunkt fällt, dort einen scharfen Knickpunkt zeigt und dann in gerader Linie wieder ansteigt. Bei einer schwachen, mehrbasischen S., wie Bernsteinsäure, fällt die Kurve gleichfalls in gerader Linie bis zum Neutralisationspunkt und fällt dann auf der Säureseite weiter. Da aber die Kurve einen scharfen Winkel bildet, ist der Neutralisationspunkt deulich erkennbar. Bei SS. dagegen, die so schwach sind, daß sie hydrolysiert werden, und ihre neutralen Salze, wie bei der Phosphorsäure alkal. reagieren, fällt die Kurve nicht in gerader Linie zum Neutralisationspunkt, sondern geht allmählich in eine Horizontale über. Bei solchen SS. kann der Neutralisationspunkt weder aus der Leitfähigkeit, noch durch Titration gegen Phenolphthalein bestimmt werden. Die von den Vff. ermittelte Kurve des Caseins geht, wie die der Phosphorsäure, allmählich in die Horizontale über, ohne an irgend einer Stelle einen Knickpunkt zu zeigen. Sie erreicht ihr Minimum in der Nähe des Punktes, bei dem die Lsg. gegen Phenolphthalein neutral ist. Dieser Punkt zeigt aber das neutrale Salz ebensowenig an, wie das Minimum der Phosphorsäurekurve das Salz Na_3PO_4. Wenn man die Asymptote des oberen Teiles der Kurve verlängert, bis sie die das Minimum tangierende Horizontale schneidet, so zeigt der Schnittpunkt ein Äquivalentgewicht des Caseins an, das um ein Drittel kleiner ist, als der Neutralisationspunkt gegen Phenolphthalein. Die Annahme von LAQUEUR u. SACKUR, daß der letztere das wirkliche Äquivalentgewicht des Caseins anzeige, bestätigt sich demnach nicht. (Amer. Chem. Journ. **38**. 619—26. Nov. 1907. New-York. Agr. Exp. Station.) ALEXANDER.

O. Schmiedeberg, *Beiträge zur Kenntnis der tierischen Nucleinsäure.* Die Nucleinsäure existiert in 2 Modifikationen, als *anhydrische* u. als *hydratische*, denen 2 verschiedene Cu-Salze entsprechen, deren verschiedene Löslichkeit zu ihrer Trennung verwendet wird. Die anhydrische Nucleinsäure ist die in der Natur vorgebildete, gelatinös, all. in Alkaliacetat; sie ist identisch mit der a-Nucleinsäure NEUMANNS (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. **1898**. 374; C. **98**. II. 1211). Sie verwandelt sich leicht in die hydratische Modifikation, welche der b-Nucleinsäure NEUMANNS entspricht (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. Suppl. **1899**. 552; C. **99**. II. 1028), nicht gelatiniert und ll. in Alkaliacetat ist. Aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien (Lachssperma, Thymusdrüse, Thyreoidea) werden die Eiweißkomponenten der Nucleinsäuren (Protamine, Nucleoalbumine) durch Kochen mit 15%ig. NaCl-Lsg. abgespalten. Aus dem Filtrat wird die Nucleinsäure mit dem 3—4-fachen Vol. als Na-Salz gefällt, das durch Lösen in W. und Fällen mit A. oder durch Dialyse gereinigt und als weißes, in W. ll. Pulver erhalten wird. Verschiedene Analysen von Cu-Salzen der Nucleinsäure u. Ersatz der Cu-Werte durch H machen für die Nucleinsäure die Formel $C_{40}H_{56}N_{14}O_{16}, 2P_2O_5$ wahrscheinlich. Aus der Thymusdrüse wurde durch Extraktion mit verd. Alkali und Ansäuern mit Essigsäure eine *Proteinnucleinsäure*, Verb. von Nucleinsäure mit einem Eiweißkörper, isoliert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 309—38. 21/11. 1907. Straßburg. Lab. f. exper. Pharmazie.) ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

H. Hérissey und **Ch. Lefebvre**, *Über das Vorkommen der Raffinose in Taxus baccata.* (Arch. der Pharm. **245**. 481—85. 23/11. 1907. — C. **1907**. II. 1089.) DÜSTERBEHN.

Ch. Lefebvre, *Über das Taxikatin, das Glucosid der Blätter von Taxus baccata L.* (Arch. der Pharm. **245**. 486—92. 23/11. 1907. — C. **1907**. II 1519.) DÜSTERBEHN.

Ch. Lefebvre, *Anwendung der biochemischen Methode zum Nachweis der Zuckerarten und der Glucoside in den Pflanzen der Familie der Taxineen.* Die bei der Anwendung des biochemischen Verf. auf Taxus baccata L. — Einw. von Invertin und Emulsin — erzielten Resultate hatten den Vf. zu der Annahme veranlaßt, daß in den Taxusblättern Rohrzucker und ein oder mehrere Glucoside enthalten seien. Bei dem Vers., den Rohrzucker zu isolieren, fand aber Vf. in Gemeinschaft mit HÉRISSEY (siehe vorst. Ref.) einen anderen Zucker, die Raffinose, und nur sehr geringe Mengen von Rohrzucker. Infolgedessen wurde zunächst die aufeinanderfolgende Einw. von *Invertin und Emulsin auf Raffinose* studiert; hierbei ergab sich, daß Invertin allein die Raffinose nur in Lävulose und Melibiose spaltet, und daß das Emulsin, der zuvor mit Invertin behandelten Raffinoselsg. zugesetzt, eine weitere Spaltung der Melibiose bewirkt, die indessen keine vollständige zu sein scheint. Die der kombinierten Einw. von Invertin und Emulsin unterworfene Raffinoselsg. enthält demnach Melibiose, Dextrose, Lävulose u. Galaktose.

Die Raffinose liefert also bei der Invertinmethode Resultate, welche identisch mit denjenigen sein können, die der Rohrzucker gibt. Da jedoch die Raffinose bei der Einw. von HNO_3 Schleimsäure liefert, so könnte die B. der letzteren S. den Beweis für die Ggw. von Raffinose bilden, wenn nicht die aus den Vegetabilien extrahierten Stoffe meist auch einen Galaktoserest enthielten. — Die positive Einw. des Emulsins auf die Melibiose hindert nicht, auf die Ggw. von einem oder mehreren Glucosiden zu schließen, wohl aber die Beziehungen zwischen der gefun-

denen Drehung und dem Reduktionsvermögen der untersuchten Fl. in Zahlen auszudrücken.

Der Nachweis des Rohrzuckers gelang nach der Methode der fraktionierten Fällung durch A. nach vorausgegangener Behandlung des Extraktes mit Barythydrat. Außerdem ergab das Studium der einzelnen Ndd. die Ggw. anderer linksdrehender, durch Emulsin nicht spaltbarer Verbb. im Taxus. In den jungen Zweigen wurden Invertin und Emulsin aufgefunden. — Vergleichende Unterss. der Einw. von Invertin und Emulsin auf die jungen Zweige von Taxus baccata zu verschiedenen Jahreszeiten ergaben, daß der Taxikatingehalt im Herbst und Winter ein viel größerer ist als vom April bis zum Juli.

Die frischen jungen Zweige von Cephalotaxus drupacea Sieb. u. Zucc., Cephalotaxus pedunculata Sieb. u. Zucc., Podocarpus chinensis Swett. u. Torreya myristica Hook. fanden sich ebenfalls ein präformierter reduzierend wirkender Zucker, Rohrzucker, bezw. Raffinose, ein durch Emulsin spaltbarer Stoff, sowie dem Invertin u. Emulsin analog wirkende Enzyme. (Arch der Pharm. **245**. 493—502. 23/11. 1907. Paris. Lab. f. galen. Pharm. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Marmaduke Barrowcliff und **Frank Tutin**, *Chemische Untersuchung der Wurzel und Blätter von Morinda longiflora*. Der h., alkoh. Extrakt der Wurzeln von Morinda longiflora wird vom größten Teil des Lösungsmittels befreit u. nach Zusatz von W. mit Dampf destilliert, solange das Destillat noch sauer reagiert. Hierbei werden Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure u. eine kleine Menge eines äth. Öles übergetrieben. Im Destilliergefäß bleibt eine harzige M. u. eine dunkelgefärbte, wss. Lsg.; das Harz wird mit h. W. gewaschen und mehrfach mit A. ausgekocht, die erhaltene alkoh. Lsg. mit Sägespänen eingedampft und der Rückstand im Soxhlet mit PAe., Ä., Chlf., Essigester u. A. extrahiert. Die kleine Menge des PAe.-Extrakts lieferte kein krystallisierendes Material. Ein Teil des äth. Auszuges ist swl. in Ä. u. kann von einem leichter l. getrennt werden; diese äth. Lsg. wird 2mal mit wss. Na_2CO_3 ausgeschüttelt und enthält dann im wesentlichen nur noch die swl. Substanz, welche, nachdem sie durch wiederholtes Schütteln mit Na_2CO_3 aus dem Ä. genommen war, mit Essigsäureanhydrid gekocht wird; hierbei erhält man ein *Acetylderivat*, $C_{18}H_{14}O_5$, tiefgelbe Nadeln aus Essigester, F. 173°. Durch Abspaltung der Acetylgruppe erhält man die *Verb.* $C_{16}H_{12}O_4$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 290°, welche eine Methoxylgruppe enthält; bei dieser Best. bleibt neben der Jodwasserstoffsäure eine *Verb.* $C_{15}H_{12}O_3$, dunkelgelbe Nadeln aus Essigester, F. 235° zurück, welche bei der Oxydation mit Chromsäure in *Verb.* $C_{15}H_{10}O_4$, tiefgoldene Blättchen aus Essigester, F. 290°, übergeht; letztere Verb. entsteht auch aus $C_{16}H_{12}O_4$ bei der Hydrolyse mit 70%ig. H_2SO_4, u. ist identisch mit 1,3-Dioxy-2-methylanthrachinon (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, Journ. Chem. Soc. London **65**. 182); demnach ist $C_{16}H_{12}O_4$ eins der beiden möglichen *Oxymethoxymethylanthrachinone*, u. $C_{15}H_{12}O_3$ ein *Dioxymethylanthranol*. Bei der Einw. von Natriumäthylat und CH_3J auf $C_{16}H_{12}O_4$ oder auf die Dioxyverb. entsteht *1,3-Dimethoxy-2-methylanthrachinon*, $C_{17}H_{14}O_4$, goldfarbige Nadeln, F. 181°. — Aus den Sodaauszügen der äth. Lsg. wird durch Ansäuern ein nicht erstarrendes Öl abgeschieden, das mit Essigsäureanhydrid gekocht wird; das Prod. hiervon wird in Ä. gel., die Lsg. mit wss. Na_2CO_3 geschüttelt und eingedampft. Aus dem öligen Rückstand scheidet sich beim Stehen eine kleine Menge Krystalle ab, gelbliche Nadeln aus Essigester, F. 209°, welche bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH den von PERKIN u. HUMMEL (Journ. Chem. Soc. London **63**. 1174) beschriebenen *Monomethyläther des Alizarins*, $C_{15}H_{10}O_4$, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 175°, liefern. Dieser Ä. hätte die Methoxygruppe in Stellung 1, falls die zuletzt von GRAEBE und ADERS (LIEBIGs Ann. **318**. 369; C. **1901**. II. 1351) vertretenen Ansichten über die Methylie-

rung des Alizarins zutreffend sind, da der synthetische Monomethyläther danach die 2-Methoxyverb. sein soll. Dieser Annahme steht allerdings entgegen, daß, wie oben gezeigt, das 1,3-Dimethoxy-2-methylanthrachinon darstellbar ist, eine Oxygruppe in Stellung 1 also doch methyliert werden kann. — Die mit Na_2CO_3 ausgeschüttelte äth. Lsg. wird schließlich noch mit NaOH behandelt, die aber keine krystallisierenden Stoffe aufnimmt. Nun wird die äth. Lsg. eingedampft, aus dem bleibenden Rückstand scheidet sich eine kleine Menge *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O$, farblose Blättchen aus A., F. 130°, ab. Die weiteren Ausszüge lieferten keine krystallisierenden Stoffe. Aus der wss. Lsg. wurde etwas Citronensäure und Glucose oder Fructose als Osazon isoliert.

Die Blätter werden in derselben Weise behandelt. Der PAe.-Extrakt wird in Ä. gel. und mit Na_2CO_3 und KOH gewaschen; nun wird wieder eingedampft und mit alkoh. KOH 2 Stdn. lang erhitzt. Der A. wird zum größten Teil abdestilliert, zum Rückstand W. gegeben u. die alkal. Lsg. mit Ä. extrahiert; das erhaltene Öl wird im Vakuum destilliert; das erstarrende Destillat ist *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$, Blättchen aus Essigester, F. 68°. Aus der alkal. Lsg. läßt sich Palmitinsäure isolieren. — Den äth. Extrakt behandelt man mit wenig Ä., wobei, wie es scheint, größere Mengen Oxymethoxymethylanthrachinon neben Chlorophyll in Lsg. gehen. Der Rückstand wird in viel h. A. gel. u. mit Tierkohle behandelt; beim Einengen der Lsg. scheidet sich ein noch grüngefärbtes, amorphes Prod. aus, das so lange in A. mit Tierkohle behandelt wird, bis man farblose Nadeln, F. 278°, erhält; dieser Körper ist ein neuer A. *Morindanol*, $C_{38}H_{62}O_4$, welcher lufttrocken $1H_2O$ enthält; $[\alpha]_D = 65{,}9°$ (0,4808 g in 100 ccm A.). — *Methylmorindanol*, $C_{38}H_{61}O_3 \cdot OCH_3$, Nadeln aus A., F. 116°, entsteht durch Einw. von Natriumäthylat u. CH_3J auf Morindanol in alkoh. Lsg. — Citronensäure konnte in den Blättern nicht gefunden werden.

Ein Alkaloid oder „Morindin" u. „Morindon" (vgl. auch Oesterle, Arch. der Pharm. **245**. 287; C. **1907**. II. 824) konnte nicht gefunden werden; ebensowenig konnte an einem der Extrakte eine besondere physiologische Wrkg. festgestellt werden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 248—49. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1907—18. Nov. 1907. London. E. C. The Wellcome Chemical Research Lab.) Franz.

Siegfried Strakosch, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlehydratstoffwechsels von Beta vulgaris (Zuckerrübe)*. Zuckerrübenblätter werden mikro- u. makrochemisch auf ihren Gehalt an Zuckerarten untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wird der Lokalisierung der Kohlehydrate zugewendet, indem möglichst sorgfältig auf mechanischem Wege das Mesophyll der Blätter von den Blattnerven getrennt wird und beide Teile für sich zur Prüfung kommen. — Glucose bildet sich im Mesophyll der gesamten Blattfläche; in letzterem findet sich keine andere Zuckerart. Lävulose entsteht in den Nerven aus der dahin abgewanderten Glucose; aus beiden Monosacchariden bildet sich später, ebenfalls in den Blattnerven, *Saccharose*. Die B. der autochtonen Stärke im Chlorophyllkern setzt später als die der Saccharose und erst bei einer gewissen Anhäufung von Kohlehydraten im Mesophyll ein. Für die früher geäußerte Ansicht (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **35**. 1; C. **1906**. I. 1455), daß die Saccharose als Endprod. der Assimilation im Rübenblatt anzusehen ist und als solche in die Wurzel wandert, werden neue Anhaltspunkte gefunden. Die Umwandlung der Monosaccharide des Blattes in Saccharose ist an das Licht gebunden und hört auf, wenn das Blatt verdunkelt wird. Die Monosaccharide des Blattes erfahren bei der Verdunklung keine nachweisbare Verminderung, bei der Belichtung keine Vermehrung, die über ein gewisses, bereits nach kurzer Zeit erreichtes Maß hinausgeht; ihre Menge wird von der Wanderung der

Saccharose in die Wurzel nicht merklich berührt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 1057—68. Dez. 1907. Wien. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

Oskar Gros, *Über das Auftreten der Lackfarbe in Blutkörperchensuspensionen unter dem Einfluß der Wärme.* (2. Mittlg. Forts. von Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 64—78; C. **1907**. II. 476.) Nach einer vom Vf. ausgearbeiteten Methode ist die Zeit, nach welcher Blutkörperchensuspensionen beim Erwärmen lackfarben werden, ein Maß für die Resistenz der Erythrocyten (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 64). Eventuelle Schädigungen können mit dieser Methode nachgewiesen werden. Sie gibt für die Äthernarkose keine Anzeichen einer Schwächung des Blutes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 415—22. 21/11. 1907. Leipsig. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Wolfgang Heubner, *Über das Pfeilgift der Kalahari.* Das Pfeilgift der Kalahari ist identisch mit dem von BOEHM u. STARKE (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 424; C. **97**. I. 716) beschriebenen Gift der Larve von Diamphidia locusta. Die Alkoholfällung des wss. Extrakts wurde durch Fällen mit Metaphosphorsäure und Dialyse als eiweiß- und salzfreies Prod. erhalten, welches starke hämolytische und Nervenwrkgg. zeigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 358—66. 21/11. 1907. Straßburg. Lab. f. exp. Pharmak.) ABDERHALDEN.

Forster, *Zur Frage des kleinsten Eiweißbedarfes.* Neben Eiweiß, Fett und Kohlehydraten bedarf der Mensch zum Aufbau u. zur Erhaltung seiner Organe noch in ausreichender Menge anderer Stoffe, wie z. B. Aschebestandteile. In den Nahrungsmitteln befinden sich diese in Verb. mit eiweißartigen Substanzen, oder sie stehen wenigstens in Beziehung zum Eiweiße. Es ist daher zu befürchten, daß bei niedriger Eiweißzufuhr die Ernährung auch durch Mangel an Aschebestandteilen leidet. — Bei der Zers. des Eiweißes im Körper werden gewisse unentbehrliche Stoffe, Verdauungsfermente, Stoffe der „inneren Sekretion", Schutzstoffe etc., die Abkömmlinge des Eiweißes sind, gebildet. Für einzelne davon ist nachgewiesen, für die anderen ist es wahrscheinlich, daß die Produktion im Verhältnis zu dem Eiweißzerfall im Körper steht. Es ist daher zu erwarten, daß bei niedrigem Eiweißumsatze leicht Störungen im Wohlbefinden und Erkrankungen infolge Mangels an den genannten Stoffen eintreten. — So lange die Verhältnisse nach beiden Richtungen hin und qualitativ und quantitativ nicht mehr als jetzt aufgeklärt sind, ist es von allgemein-physiologischen und hygienischen Gesichtspunkten aus für die Zwecke der praktischen Ernährung ratsam, einen kräftigen Eiweißumsatz zu unterhalten und sich nicht auf das physiologische Mindestmaß zu beschränken, mit dem in einem gegebenen Falle das sogenannte N-Gleichgewicht erhalten werden kann. (Münch. med. Wchschr. **54**. 2412—14. 3/12. [27/10.* Referat auf dem intern. Kongr. für Hygiene u. Denograph. Berlin.] 1907. Straßburg. Hygien. Inst. der Univ. PROSKAUER.

Theodor Frankl, *Über den Wirkungsmechanismus der salinen Abführmittel.* In die Blutbahn injiziertes Na_2SO_4 wirkt nicht abführend. Die hemmende Wrkg. von $CaCl_2$ ist keine für das Ca-Ion spezifische, sondern tritt nur auf, wenn es mit dem Abführmittel eine unl. Verb. eingeht. Vf. widerlegt die Theorie von LOEB-MAC CALLUM, wonach es sich bei der Wrkg. der Salina um spezifische Erregung der Reizbarkeit der Muskeln oder Nerven des Darmes handelt; er bestätigt die Lehre MATHEW HAYS, nach welcher die Wrkg. der salinen Purgantien auf einer sekretionserregenden Wrkg. auf die Darmschleimhaut beruht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 386—98. 21/11. 1907. Wien. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

A. v. d. Eeckhout, *Studien über die hypnotische Wirkung in der Valerian-*

säuregruppe. Verss. mit den Harnstoff- u. Aminoderivaten der 3 strukturisomeren Valeriansäuren und der beiden isomeren Buttersäuren und ihrer verschiedenen Halogensubstitutionsprodd. ergaben bei der Narkose kleiner Fische mit wenigen Ausnahmen eine Bestätigung der MEYER-OVERTONschen Theorie, wonach ein Parallelismus besteht zwischen der Wirkungsstärke indifferenter narkotischer Verbb. und ihrer relativen Zellöslichkeit. Verbb. mit einem tertiären C-Atom sind stärker wirksam als Verbb. mit einem sekundären, und diese stärker als solche mit primärem C-Atom. Die *Wirksamkeit der Harnstoffderivate* ist intensiver als die der entsprechenden Amide, die der höheren C-Verbb. stärker als die der niedrigen. Verss. an Warmblüttern bestätigten die MEYER-OVERTONsche Regel nicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 338—57. 21/11. 1907. Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) ABDERHALDEN.

A. Böhme, *Über Nitritvergiftung nach interner Darreichung von Bismuthum subnitricum.* Reagensglas u. Tierverss. beweisen die B. u. Resorption von Nitriten durch bakterielle Einw. bei interner Verabreichung größerer Mengen von Bismuthum subnitric. In extremen Fällen treten Vergiftungserscheinungen auf, die unter dem Bilde der Methämoglobinämie tödlich verlaufen können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 441—53. 12/11. 1907. Marburg. Med. Klinik u. Pharmak. Institut.) ABDERHALDEN.

W. Kretschmer, *Dauernde Blutdrucksteigerung durch Adrenalin und über den Wirkungsmechanismus des Adrenalins.* Bei diskontinuierlicher Adrenalinzufuhr wird keine dauernde blutdrucksteigernde Wrkg. erzielt, sondern nur ein vorübergehender Effekt, der proportional der injizierten Adrenalinmenge ist. Dauernde Drucksteigerung wird bei kontinuierlicher Adrenalinzufuhr erhalten. Die Erhöhung ist bis zu einem Maximum (2 ccm Adrenalinlsg. = 0,00002 g pro Min.) proportional der Zuflußgeschwindigkeit. Die Ursache der Unbeständigkeit der Adrenalinwrkg. liegt in der fortwährenden Störung des Gleichgewichtes, die durch eine kontinuierliche Zerstörung des aus dem Blute resorbierten Adrenalins im Zellinnern bedingt ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 423—37. 21/11. 1907. Würzburg. Pharmakol. Inst.) ABDERHALDEN.

W. Kretschmer, *Über die Beeinflussung der Adrenalinwirkung durch Säure.* Die in obiger Arbeit erwähnte Zerstörung des Adrenalins ist bedingt durch die Alkalescenz des Blutes. Eine experimentelle Durchsäuerung des Organismus lehrte, daß der schädliche Einfluß der Hydroxylionen durch Zufuhr von Säureionen geschwächt werden kann. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 438—40. 21/11. 1907. Würzburg. Pharmakol. Inst.) ABDERHALDEN.

C. Jacobj, *Zur Frage nach der Ursache der Strychninlähmung.* Die Ursache der Strychninvergiftung liegt in einer spezifisch zentrallähmenden Wrkg. und ist nicht die sekundäre Folge einer unmittelbaren Herzlähmung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 399—414. 21/11. 1907. Göttingen. Pharmakol. Inst. ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Fischer, *Über den Unterschied zwischen lebender und lebloser Substanz.* Die Veröffentlichung enthält die Polemik gegen die BUCHNERsche Entgegnung (Biochem. Ztschr. **4**. 230; C. **1907**. II. 421) auf die Ausführungen des Vfs. (Ztsch. f. physiol. Ch. **46**. 206; C. **1905**. II. 1505). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 656—60. 14/11. 1907. Berlin.) PROSKAUER.

Eduard Buchner, *Über den Unterschied zwischen lebender und lebloser Substanz.* Erwiderung an H. FISCHER (vorst.). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **49**. 799—800. 26/11. 1907. Berlin.) PROSKAUER.

August Jorns, *Über das Wachstum der Bakterien in und auf Nährböden höherer Konzentration.* Die Nachprüfungen der Angaben von LEO WOLF (Arch. f. Hyg. **34**. 200) durch SCHLITZER und den Verfasser bestätigen dessen Resultate. Im Innern von Nährböden findet noch bis zu einem Wassergehalte von 49,2% Bakterienwachstum statt. Mit der Höhe der Nährbodenkonzentration wird die Stärke und Intensität des Wachstums vermindert, die Entwicklungsdauer der Kolonien verlangsamt. Die Einwände R. WEIGERTs gegen die WOLFschen Versa. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk I. Abt. **36**. 112) finden durch die vorliegende Mitteilung ihre Widerlegung. (Arch. f. Hyg. **63**. 123—33. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

G. Ritter, *Beiträge zur Physiologie der fakultativ anaeroben Bakterien.* Das anaerobe *Wachstum* der fakultativ anaeroben Bakterien ist nur in Ggw. bestimmter Kohlenstoffquellen möglich; dazu gehören Kohlehydrate, einige höhere Alkohole, einige hydroxylierte organische SS. Die Zahl der OH-Gruppen ist dabei nicht maßgebend. Cyclische Verbb. (Chinasäure, Inosit) können die oben genannten Verbb. nicht vertreten. Die N-Quelle hat für das anaerobe Wachstum dieser Bakterien eine untergeordnete Bedeutung. Nitrate ermöglichen eine anaerobe Entw. auch auf solchen C-Quelchen, welche sonst dazu ungeeignet sind. Nitrite können die Nitrate hierbei nicht ersetzen. Die denitrifizierenden Bakterien wachsen auf nitrat- und nitritfreien Substraten als echte Aerobe. Die Ggw. von Nitraten befähigt alle, diejenige von Nitriten einige von den untersuchten Denitrifikationsbakterien zu temporärer Anaerobiose.

Vf. behandelt noch die Frage der *Aerotaxis* (*oder Aerophilie*) der fakultativ anaeroben Bakterien in ihrer Beziehung zur Ernährung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 21—38. 6/12. [15/9.] 1907. Nowo-Alexandria. Lab. f. Pflanzenphysiolog. u. Mikrobiolog. d. Inst. f. Land- u. Forstwirschaft.) PROSKAUER.

Nikolai N. Paus, *Über das Wachstum der Typhus- und Colibazillen auf Nährböden, denen verschiedene organische Säuren zugesetzt sind.* Versucht wurden aus der aliphatischen Gruppe Fettsäuren, Oxysäuren, Dicarbonsäuren, Citronensäure, Chinasäure, Mandelsäure, aromatische Aminosäure und einige Mineralsäuren. Die Coli- und Typhusbazillen vermögen selbst in Nährflüssigkeiten mit einem ziemlich starken Säuregrad in den untersuchten organischen SS. zu wachsen, die ersteren vermehren sich dabei immer stärker als die letzteren. Es existiert kein Parallelismus zwischen der Wrkg., welche die verschiedenen SS. ausüben; im Verhältnis zu den Colibazillen scheinen die Typhuskeime sich in den niedrigeren Konzentrationen der Oxysäuren und auch der Fruchtsäuren am besten zu vermehren. Das Verhältnis bei den Fett- und anorganischen SS. ist das entgegengesetzte, indem die Colibakterien sich immer viel reichlicher entwickeln, als die Typhusbazillen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **45**. 81—90. Christiania. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

Ludwig Lange, *Vergleichende Studien über Bacterium coli commune und verwandte Bakterien.* Durch Vergleich der morphologischen, biologischen und physiologischen Eigenschaften zahlreicher Stämme von Bacterium coli verschiedenster Herkunft kommt Vf. zu wichtigen Schlüssen für die Verwertung der Ggw. dieser Mikroben *zur Wasserbeurteilung.* Man muß dabei scharf trennen zwischen echtem,

typischen Bacterium coli und den anderweitigen Bakterien der Coligruppe. Wird im W. ein typisches Bacterium coli gefunden, das allen Anforderungen an die Faeces-Colistämme genügt, mit Ausnahme der Indolbildung, so ist dieses W. zu verwerfen. Werden nur Angehörige der großen Coligruppe nachgewiesen, so ist festzustellen, wie nahe sie dem typischen Bacterium coli stehen. Je näher, desto mehr würden sie zu Ungunsten der Brauchbarkeit des W. sprechen, je weiter entfernt, desto weniger Bedeutung brauchte man auf einen solchen Befund legen. Nach den Ergebnissen anderer Untersucher und nach denjenigen des Vf. dürfte es genügen, wenn sich 10 ccm des W. als colifrei erweisen. — Zur Feststellung des echten typischen Colibacteriums genügen 2 Kriterien: 1. Die positive Neutralrotreduktion und 2. starke Rotfärbung mit Diffusion der den Farbenumschlag hervorrufenden S. in der Umgebung der Kolonne oder des Ausstiches auf Endoagar (innerhalb 36 Stunden). Fehlt eines der beiden Kriterien, so sind das Verhalten auf Lackmusmolke und die anderen Eigenschaften zu prüfen. (Arbb. a. d. Kgl. Hygien. Instituten zu Dresden 2. 29—90.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Schmidt, *Über Bleivergiftungen und ihre Erkennung.* Es gelingt sowohl durch Verfütterung, wie durch subcutane Injektion von $Pb(NO_3)_2$ auch bei Kaninchen basophil gekörnte rote Blutkörperchen zu erzeugen, die beim Menschen, nach E. GRAWITZ, wenn in größerer Menge vorhanden, für Bleivergiftung charakteristisch sind, falls nicht Malaria, perniziöse Anämie, Carcinomcachexie, Darmfäulnis oder Sepsis vorliegen. Die mindeste Bleimenge, bei welcher durch Verfütterung gekörnte rote Blutkörperchen erzeugt werden, beträgt 5 mg Pb pro kg Kaninchen und täglich 14 Tage lang verabreicht, bei subcutaner Einverleibung 2,5 mg pro kg und 10 Tage lang injiziert. Bleimengen von 0,25 mg pro kg subcutan und per os und 2,5 mg pro kg per os blieben auch bei einer täglichen Verabreichung von 3½ Monaten, bezw. 3 Monaten (2,5 mg pro dosi) ohne Wrkg., obgleich im ganzen pro kg 26, bezw. 226 mg Blei gegeben worden waren. Bei einmaliger Einverleibung von 50 mg pro kg traten nur in einem Falle basophil gekörnte Elemente nach 9 Tagen, 3 Tage später Lähmung der hinteren Extremitäten und der Blase auf; nach 17 Tagen erfolgte der Tod. Es existieren große individuelle Unterschiede gegen Pb-Gaben sowohl bei Verabreichung per os, als auch subcutan.

Die basophilen Körner, für deren Nachweis Vf. die haltbare neutrale Lsg. von Azur II GIEMSA (50 mg auf 100 W.) als Färbungsmittel verwendete, sind Derivate des Kerns. Beträgt die Zahl der in der Million roter Blutkörperchen gefundenen basophil gekörnten unter 100, so ist der Befund zu Schlüssen auf eine stattgefundene Bleivergiftung nicht ohne weiteres verwendbar. Mit Hilfe dieser Blutunters. gelingt es, die Leute in einem so frühen Stadium der Bleivergiftung herauszufinden, daß man hoffen darf, künftig die ganz schweren Formen der Bleikrankheit ganz verhüten zu können. (Arch. f. Hyg. 63. 1—22. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Studien über die Zähigkeit des Fleisches und ihre Ursachen.* Unter Mitwirkung von FRITZ SCHINDLER, PAUL GUNKEL, JOS. TILLMANN, JOS. WILMS, DAVID ROTHSCHILD, MAX SELO, AD. SCHAUWIENOLD, H. JAETH, LEO ISAAK und LUDW. RUMPF. Die Zähigkeit wurde in Form von Zug- oder Beißfestigkeit mittels eines besonderen App. (*Dexometer* von SEIDENTOPF) zahlenmäßig ermittelt. Die Abhandlung bespricht die Ursachen der verschiedenen Zähigkeit verschiedener Fleischsorten, den Einfluß des Abhängens des Fleisches darauf, denjenigen der Kälte, des Kochens, die Zähigkeit geräucherten Fleisches, von Speck,

Wurst und der anderen eßbaren Organe unserer Schlachttiere mit Rücksicht auf die Frage der Krankenkost und zur Prüfung der Anschauungen über die Bedeutung des Bindegewebes. (Arch. f. Hyg. **63**. 134—79. Würzburg. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Die Festigkeit (Zähigkeit) vegetabilischer Nahrungsmittel und ihre Veränderung durch das Kochen.* Mittels des Dexometers (vgl. vorstehendes Ref.) ließen sich auch einige Daten über die Zähigkeit vegetabilischer Nahrungsmittel gewinnen. Diese erwiesen sich im rohen, wie gekochtem Zustande zarter wie die Fleischnahrung. Gelbe Rüben und alter Kohlrabi zählen zu den härtesten Gemüsen, dann folgen Kartoffeln, junger Kohlrabi, Pumpernickel; Äpfel und Brot sind weich. (Arch. f. Hyg. **63**. 180—82. Würzburg. Hygienisches Inst. der Univ.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Über die Angreifbarkeit der verzinnten Konservenbüchsen durch Säuren und verschiedene Konserven.* Nach zum Teil in Gemeinschaft mit P. A. WALTHER, PAUL DERCKEN, FERD. MÜLLER, L. SCHÜLLER, W. GLASER u. I. LILIENSTEIN angestellten Vers. Sn wird in verd. SS. gar nicht oder nur in sehr kleinen Spuren gel., wenn die Fl. nicht entweder freien O enthält oder Luftsauerstoff aufnehmen kann. Die Lsg. von Sn geschieht am raschesten, wenn das Sn aus der Fl. herausragt, erheblich langsamer, wenn es bei freiem O-Zutritt zur Oberfläche der Fl. ganz in der Fl. untergetaucht ist, fast gar nicht, wenn es in O-freier Fl. luftdicht eingeschlossen ist. Es bleibt vorläufig unentschieden, worauf die unter den letzteren Bedingungen beobachteten, minimalen Sn-Mengen zurückzuführen sind. — In nicht lackierten Sn-Büchsen wird Sn gel. von verd. organischen SS. nach Maßgabe des in der Fl. gel. O und des gasförmigen, zwischen Deckel u. Flüssigkeitsspiegel befindlichen. Bei stehenden Büchsen erfolgt der Sn-Angriff der Wand meist sehr deutlich von oben nach unten unter deutlicher Moiréebildung. Die in Gasform und gel. zur Verfügung stehenden O-Mengen genügen, um die in Fruchtsäften beobachteten Sn-Mengen bis zu 300 mg pro l zu erklären. — Bei Abwesenheit von freiem O kann der gebundene O der Nitrate für denselben eintreten. Diese werden dabei zu NH_3 reduziert. Es gelang nicht, in Früchten Nitrate nachzuweisen, bei dem hohen Nitratgehalt vieler Brunnenwässer ist aber eine reichliche Gelegenheit gegeben, daß Nitrate namentlich in Gemüsekonserven gelangen. Die höchsten Zahlen, die in Konserven bisher gefunden wurden, sind 609, in einem Falle sogar 1200 mg pro l; sie erklären sich ohne weiteres durch einen mäßigen, resp. hohen Gehalt des verwendeten W. oder Kochsalzes an Nitraten.

In geöffneten Büchsen sollte man rasche Lsg. von Sn erwarten, weil der O der Luft zutreten kann. Dieselbe bleibt aber in der Praxis in der Regel aus, und zwar verhindert bei süßen Konserven der Zucker, bei animalischen Konserven das Fett, das die Büchsenwandungen und Flüssigkeitsspiegel mehr oder weniger vollständig überzieht, die Lsg. Die Viscosität des Büchseninhaltes erschien von untergeordneter Bedeutung. Die hemmende Wrkg. des Zuckers beruht auf einer Störung der Ionisierung der Weinsäure. Alle untersuchten Metalle (Cu, Fe) werden von gezuckerten SS. wesentlich schwächer angegriffen, als von ungezuckerten. Bei gleichzeitiger Ggw. von Fe und Sn ist die Lsg. des Sn sehr erheblich gestört, wogegen die Lsg. des Fe durch das Sn nicht wesentlich beeinflußt wird. Es erscheint wahrscheinlich, daß bei nachlässiger Verzinnung viel Fe, aber wenig Sn in Lsg. geht. Das Lackieren der Konservebüchsen schützt dieselben für $^1/_4$—$^1/_2$ Jahr in hohem Grade gegen Sn-Angriff, später nimmt die Wrkg. durch Zerstörung des Lacks ab. (Arch. f. Hyg. **63**. 66—122. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSK.

F. Kutscher, *Zur Kenntnis von Liebigs Fleischextrakt.* (III. Mitteilung. (Vgl.

Zentralblatt f. Physiol. **21**. 83—85; C. **1907**. I. 1593.) Mit h. gesättigter alkoh. $CdCl_2$-Lsg. werden Histidin u. Vitiatin aus HCl-saurer Lsg. als swl. Doppelsalze frei von Verunreinigungen niedergeschlagen. (Zentralblatt. f. Physiol. **21**. 586. 30/11. [11/11.] 1907. Marburg. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Pharmazeutische Chemie.

O. Anselmino, *Sterile Jodoformgazen des Handels.* Es gelangten von 7 verschiedenen Fabriken 15 Proben zur Unters. Das Rohmaterial war mit einer Ausnahme von guter Beschaffenheit. Verfälschungen des Jodoforms konnten nicht nachgewiesen werden, dagegen hatte eine Fabrik den Mull mit einem in W. l. gelben Farbstoff vorgefärbt. Sehr verschieden war das Aussehen und der Feuchtigkeitsgrad der Fabrikate. Stichproben aller Gazen waren keimfrei. Weitaus die meisten Proben hatten einen wesentlichen Mindergehalt an Jodoform. In vielen Fällen ist dies sichtlich auf das Sterilisationsverf. zurückzuführen. Jodoformgaze durch strömenden Wasserdampf zu sterilisieren, ist bei der Flüchtigkeit des Jodoforms unmöglich. Sterilisation mit strömendem Dampf von über 100°, wie es einige der Fabriken angegeben haben, bietet keine Gewähr für vollkommene Keimfreiheit. Die Gazen einer Fabrik enthielten Jodstärke. (Pharm. Zentralhalle **48**. 1056—58. 19/12. 1907. Greifswald.) HEIDUSCHKA.

Ernst Rieben, *Über den Zerfall von Pillen im Magendarmkanal.* Ausgeführt wurde die Unters. mit Pillen, welche 0,02 g KJ enthielten und unter Zuhilfenahme der wichtigsten und gebräuchlichsten Pillenkonstituenzien hergestellt worden waren. Die Schnelligkeit ihres Zerfalles wurde durch die Best. der Jodausscheidung durch den Harn nach 1, 2, 3 u. 4 Stunden ermittelt; die Jodbest. wurde nach dem colorimetrischen Verf. von ANTEN (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **48**. 331; C. **1903**. II. 129) durchgeführt. Für die praktische Anwendung der Pillenkonstituenzien ergab sich aus den Verss. folgendes. In allen Fällen ist die Ausscheidung und demnach auch die Resorption des KJ gegenüber der Einnahme in wss. Lsg. bei der Zufuhr in Pillen deutlich verzögert. Am stärksten ist diese verspätete Resorption ausgeprägt bei den aus Wachs u. Öl hergestellten Pillen. Die besten Resultate hinsichtlich der Resorption ergaben die mit Pflanzenpulvern, in erster Linie mit Süßholzwurzelpulver und Zuckersirup angefertigten Pillen. (Arch. der Pharm. **245**. 502—17. 23/11. 1907. Bern. Inst. für med. Chem. u. Pharmakol. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. Energa,* sogen. elektrolytisches Eisen-Malzextrakt von GEBR. JOSTY, Charlottenburg, dürfte eine Mischung von etwa 5 g offizineller HCl u. 5 g Eisenchloridlsg. mit 90 g Malzextrakt sein. — *Virilis-Tabletten* von E. BAUMANN, Basel, bestehen anscheinend aus einem Gemenge von Yohimbearindenpulver, Weizenmehl und etwas Lecithin. — *Minerva,* ein Mittel gegen Menstruation, dürfte ein Gemenge von gepulverten römischen Kamillen mit gewöhnlichen Kamillen sein. — *Regulationspillen* von V. GOMERIEZ & Co., Paris, bestehen im wesentlichen aus Aloe, Eisen u. indifferenten Vegetabilien. (Pharmaz. Ztg. **52**. 1001—2. 30/11. 1907. Berlin.) DÜSTERBEHN.

R. Weber, *Über Jodglidine.* (Vgl. Pharmaz. Ztg. **42**. 647. 972; C. **1907**. II. 1931.) Als zweckmäßigste Bestimmungsmethode des Gesamtjodgehaltes wurde eine 10-stdg. Erhitzung des Jodglidines mit HNO_3 (D. 1,5) bei Ggw. von $AgNO_3$ im Bombenrohr auf 175° erkannt. — Bei der Behandlung des Präparates im Dialysator,

ferner mit verd. SS. oder mit A. zeigen höchstens ganz geringe Spuren von J in Lsg. Ebensowenig vermochte Verdauungsflüssigkeit bei 37,5° in 12-stdg. Einw. freies J abzuspalten. Das Jodglidine muß daher als feste Jod-Eiweißverb. angesprochen werden. (Pharm. Zentralhalle **48**. 1035—36. 12/12. 1907. Dresden.) HEIDUSCHKA.

Ed. Schär, *Über die Verwendung der Lösungen des Chloralhydrats, Chloralalkoholats und Bromalhydrats bei chemischen, mikroskopischen und mikrochemischen Arbeiten.* (Vgl. Pharm. Post **36**. 426; C. **1903**. II. 633.) Vf. macht in Kürze auf einige der wichtigeren Anwendungsweisen der kons. Lsgg. der genannten Substanzen aufmerksam, hinsichtlich der Einzelheiten auf die bereits erschienenen und noch zu erwartenden Publikationen von MAUCH, HERDER u. CLAUSEN verweisend. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 407—13. Sept. 1907. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Eger, *Über Kresol und Kresolseife.* Nach Meinung des Vfs. ist die neue Kresolseife (Preuß. Min.-Erlaß vom 19. Okt. 1907) dem *Lysol* in den allgemeinen Eigenschaften gleichwertig, an Desinfektionskraft aber dem Lysol und dem Arzneibuchpräparat überlegen durch die Verwendung eines Kresols von bestimmter Zus. Die Angabe eines Kp. in der einfachen Form der Verordnung hält Vf. für nicht allzu genau und schlägt dafür folgende Forderung vor: 90% der Kresole destillieren bei ca. 200° innerhalb zweier Grade. Anschließend werden die Arbeiten von EMDE (Apoth.-Ztg. **22**. 104; C. **1907**. I. 1067) und HERZOG (Apoth.-Ztg. **22**. 77) besprochen; daraus sei folgendes hervorgehoben: Eine Verschiebung im Mischungsverhältnis von m- und p-Kresol läßt sich durch den Kp. nicht konstatieren. Kresolgemische mit 10 bis ca. 15% o-Kresol sieden innerhalb 199—204°, und man kann solche Gemische nicht erkennen, ohne seine Zuflucht zu RASCHIGs Nitriermethode oder zu einer genauen Best. des Kp. zu nehmen. Ferner hebt Vf. die Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit dieser Nitriermethode hervor und wendet sich gegen die diesbezüglichen Einwendungen HERZOGs.

Für eine eventuelle Aufnahme der neuen Kresolseifenvorschrift in das Arzneibuch gibt Vf. folgende Prüfungsmethode: Werden 100 ccm der Kresolseife bis zur beginnenden Zers. der Seife destilliert, so sollen sich in der Vorlage mindestens 48 ccm Kresol sammeln; das Kresol destilliere innerhalb der oben angegebenen Grenzen, abgesehen von den ersten 30%, die wasserhaltig sind und einen niedrigeren Kp. haben. 1 Tl. der Seife löse sich klar in 9 Tln. W. und 9 Tln. Bzl. 5 ccm Kresolseife dürfen, zu 1 l aufgefüllt, nach 1 Stunde keine Naphthalinflocken zeigen. (Pharmaz. Ztg. **52**. 1049—50. 18/12. 1907. Ludwigshafen a. Rh.) HEIDUSCHKA.

Ichthyol-Gesellschaft Cordes Hermanni & Cie., *Die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ichthyols.* Die von v. HAYEK (S. 155) behaupteten Schwankungen der Zus. von Ichthyolmustern verschiedener Herkunft werden in Abrede gestellt. (Pharmaz. Ztg. **52**. 994. 27/11. 1907.) JOST.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. P. Whitlock, *Einige neue Krystalltypen des Calcits von West Paterson, N. J.* Es handelt sich um Krystalle von bisher noch nicht beobachtetem rhomboedrischen, skalenoedrisch-rhomboedrischem oder endlich skalenoedrischem Habitus, an denen auch einige neue Skalenoeder auftreten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 426—28. November 1907. New-York State Museum.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über die Bildungsbedingungen von Aragonit und Kalksinter in den*

alten Grubenbauen der obersteirischen Erzbergwerke. So weit bis jetzt die Bildungsbedingungen des Aragonits bekannt sind, reichen sie nicht aus, um die rezente Entstehung des Aragonitsinters oder des Erzbergits (alternierende Lagen von Kalk- u. Aragonitsinter) in vielen steirischen Bergwerken zu erklären. Bei verschiedenen Vers. zeigte sich, daß aus Ca-Carbonatlsg. mit Mg-Sulfat beim Verdunsten auf der Oberfläche sammtartige Überzüge von Aragonitnädelchen und -sphärolithen entstanden waren; zugleich hatten sich auch Gipskrystalle, sowie im Bodensatz Dolomit gebildet. Mit anderen Lösungsgenossen (Cu-Sulfat, Fe-Carbonat etc.) schied sich Kalkspat aus jener Lsg. aus. Da überall in Steiermark die Möglichkeit für die B. von Mg-Sulfat gegeben ist, dürfte dasselbe die vor unseren Augen erfolgende Aragonitbildung verursachen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 596—98. 7/12. 1907. Leoben.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über eine merkwürdige Eigenschaft des Keramohalits.* Faseriger Keramohalit (neutrales Aluminiumsulfat mit 18 Mol. Krystallwasser) wird in einer Wasserdampfatmosphäre bald plastisch, nimmt die Beschaffenheit von gesponnenem Zucker an und beginnt schließlich zu fließen. Das weich gewordene, aber noch faserige Mineral zeigt, daß die Fasern in der mannigfachsten Weise gekrümmt, verfilzt, zusammengeschweißt sind, aber ihre ursprüngliche optische Orientierung im wesentlichen noch beibehalten haben. Offenbar ist dieses Verhalten, das an LEHMANNs fl. Krystalle erinnert, durch die Spannung des Wasserdampfes bedingt, denn es tritt in trockner Luft bald die frühere Sprödigkeit wieder ein. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 598—99. 7/12. 1907. Leoben.) ETZOLD.

A. Miethe, *Über das Spektrum des Rubins.* Der Rubin hat außer einem sehr verwaschenen Absorptionsstreifen im Gelbgrün und Grün eine Reihe von sehr zum Teil scharfen, feinen Linien u. Streifen, die bisher übersehen sind. Der Vf. stellt sie zusammen; zwei davon, bei 6960 und 6940, stellen die schärfsten bisher überhaupt beobachteten Streifen dar. Die Farbe in der Durchsicht ist je nach der Richtung zur Hauptachse Blauviolett oder Orange, bei der Aufsicht ein reines Rot mit zwei Fluorescenzlinien, die genau jenen Absorptionslinien entsprechen. Außerdem enthält das Fluorescenzspektrum einige verwaschene Zonen im Rot; im Blau befinden sich keine Fluorescenzlinien. Nur Licht zwischen 3800 und 3900 erregt die Fluorescenz. Ebenso wirken Kathodenstrahlen. Jene rote Doppellinie findet sich nur beim künstlichen u. natürlichen Rubin, weder beim Korund, noch beim Saphir. Das *Chrom* ist die Ursache der Doppellinie, da sie auch bei mit Chrom gefärbter Thermitschlacke auftritt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 715—17. 15/12. [15/11.*] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. W. G. Bleeck, *Die Jadeitlagerstätten in Upper Burma.* Vf. gibt eine eingehende, auf eigener Anschauung und der Benutzung der gesamten einschlägigen Literatur basierende geologische u. petrographische Beschreibung der Jadeitlagerstätten von Tawmaw, Hwéka u. Mamon in Burma. Bezüglich der Genesis wird angenommen, daß ein vormiocäner Eruptivgang, aus Jadeit u. Albit bestehend, vorliegt. Die ungewöhnliche Mineralparagenesis Jadeit + Albit kann aus einem aplitischen natronreichen Schmelzfluß unter hohem Druck primär entstanden sein, es ist aber auch möglich, daß molekulare Umlagerung stattgefunden hat und ein Teil Nephelin und ein Teil Albit zwei Teile Jadeit gegeben haben. Das Schlußresultat lautet: In dem gemeinsamen Magmabassin gingen weitgehende Spaltungsprocesse vor sich, zunächst drang ein an SiO_2 und Alkalien armer Schmelzfluß hervor, der sich weiter spaltete und zu der meist central gelegenen, ursprünglich aus Peridotit, jetzt aus Serpentin bestehenden M. einerseits u. zu der früher als Gabbro, jetzt als sog. „krystalline Schiefer“ ausgebildeten Randzone andererseits sich verfestigte.

Ihnen folgte der natronreiche aplitische Nachschub, ursprünglich vielleicht als Nephelinaplit verfestigt und durch die Einw. des noch jüngeren Granitmassivs zusammen mit den übrigen Gesteinen der Reihe umgewandelt und zu dem heute vorhandenen Jadeit-Feldspatit geworden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 341—65. 5/12. 1907. München.) ETZOLD.

F. W. Voit, *Über das Vorkommen von Kimberlit in Gängen und Vulkanembryonen.* (Schluß von Ztschr. f. prakt. Geologie 14. 384; 15. 216; C. 1907. I. 114.) Das Kimberlitgestein wurde allgemein als „serpentinisierte Peridotitbreccie" aufgefaßt, Vf. hat aber nie so viel Olivin beobachtet, daß dieser Name gerechtfertigt wäre, stets herrscht vielmehr Pyroxen vor, auch den Ausdruck Breccie kann man nur gebrauchen, wenn man ihn auf die eckigen oder runden Gesteinseinschlüsse bezieht, die sonstigen Brucherscheinungen sind auf den mit der Serpentinisierung verbundenen starken Druck zurückzuführen. Die vielfach runde Gestalt der Einschlüsse und die zahlreichen accessorischen Mineralien hängen wahrscheinlich mit der auflösenden und resorbierenden Fähigkeit des Kimberlitmagmas zusammen, das als Ganzes eine homogene selbständige M. darstellt, aber in jedem Distrikt u. Mk. Eigenheiten zeigt, so daß man von verschiedenen Typen sprechen kann. Glas fehlt stets, Feldspat ist noch nicht sicher nachgewiesen, zwischen dem Gang- u. Pipegestein existieren Übergänge, der berechtigte Name ist porphyrischer Pyroxenit und die Zuzählung zu den Diabasen begründeter als zum Peridotit. Im Felde kann man den Kimberlit oft nicht vom Diabas unterscheiden, hat in letzterem in Afrika zwar Diamanten noch nicht nachgewiesen, doch scheinen die eluvialen Lagerstätten aus Diabasen hervorgegangen zu sein. Die bekannten Eklogitsegregationen werden in der Hauptsache vom Vf. als konkretionäre Gebilde aufgefaßt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 365—69. 5/12. 1907. Johannesburg.) ETZOLD.

R. Zaloziecki und H. Klarfeld, *Über die optische Aktivität der Erdöle im Zusammenhange mit der Frage nach ihrem Ursprunge.* II. (S. 63.) Aus ihren Unterss. folgern Vff., daß lichte, leichte Rohöle meist inaktiv, schwere, dunkle dagegen in der Regel aktiv sind. Die Aktivität beginnt erst in den höheren Fraktionen; bei aktiven Rohölen drehen erst die Fraktionen vom Kp. $_{15-18}$ über 200°, und die Drehung steigt mit der Siedetemperatur. Die *optisch-aktiven* Substanzen der *Erdöle* gehören also zu den höchstsiedenden Bestandteilen derselben. Soviel man aus dem allgemeinen Charakter der galizischen Rohöle schließen darf, sind es weder paraffinische, noch naphthenische Rohöle, die optische Aktivität aufweisen. Ein gemeinsames Merkmal der aktiven Rohöle ist ihre größere Zähigkeit, die ihrerseits mit einem höheren Gehalt an asphaltigen und harzigen Stoffen zusammenhängt. (Eine Ausnahme bildet das lichte, mährische Öl aus Ungarisch-Brod.) Der Gehalt an diesen Substanzen zeigt sich — sehr annäherungsweise — in der leichten Zersetzbarkeit dieser Öle bei der Dest. Der Verlust steigt hier bis 2,2%, während er bei nicht oder schwach aktiven Ölen im Höchstfalle 0,36% betrug.

Natürlich brauchen es nicht die asphaltigen u. harzigen Stoffe zu sein, welche die Drehung verursachen; man könnte aber in diesen zur Verharzung hinneigenden Rohölen terpen- und kolophonartige KW-stoffe oder ihnen ähnliche Substanzen annehmen, auf welche — hauptsächlich oder teilweise — die Aktivität zurückzuführen ist. — Ebensowenig begründet wie diese Vermutung ist die Anschauung, welche die Ursache der Drehung den *Cholesterinen* zuschreibt. Der bloße Nachweis der letzteren *im Erdöl* durch ihre Rkk. ist nicht entscheidend, da andere in demselben enthaltene Körper die gleichen Farbenrkk. liefern. Es sollte doch leicht sein, einen festen, hochschm., unzers. sd. und charakteristischen Körper, wie es das Cholesterin ist, mit Sicherheit nachzuweisen, ja zu isolieren, wenn es in nennenswerten Mengen

vorhanden wäre. Daß das Cholesterin in Cholesterilen, bezw. in esterartiger Form im Erdöl vorkommt, ist nicht wahrscheinlich. — Die aktiven Petroleumnaphthensäuren können kaum zur Erklärung herangezogen werden, da nach RAKUSIN gut raffinierte Schmieröle bedeutende Aktivität zeigten, obwohl diese Prodd. auf Grund ihrer Reinigung (mit H_2SO_4 und NaOH) von genannten Säuren frei sein müßten.

Wichtig für die Beantwortung der Frage nach der Ursache der Aktivität des Erdöles ist die Beobachtung, daß das Bitumen der Braunkohle, sowie namentlich das KRÄMERsche Seeschlickbitumen stark rechtsdrehend sind. — Im Anschluß an diese Feststellungen erörtern Vff. die möglichen Vorgänge bei der B. des Erdöles. (Chem.-Ztg. **31**. 1170—72. 23/11. 1907.) JOST.

Analytische Chemie.

R. Luther, *Über den Zusatz von Indigo beim Titrieren mit Methyl-, bezw. Äthylorange.* Den von C. KIRSCHNICK (Chem.-Ztg. **31**. 960; C. **1907**. II. 1548) empfohlenen *Zusatz von Indigo* beim Titrieren gelblich gefärbter Lagg. mit *Methylorange* hat Vf. bereits 1905 praktisch erprobt. Durch diesen Zusatz werden noch Titrationen ermöglicht, die sonst überhaupt nicht mehr ausführbar sind. — Wichtiger noch scheint ein Indigozusatz bei der genauen Titration von farblosen, carbonathaltigen Laugen mit Methyl-, bezw. Äthylorange zu sein. Fügt man nämlich indigschwefelsaures Na hinzu, so erhält das Farbstoffgemenge durch CO_2 einen fast neutral grauen Ton; in der Verdünnung ist es nahezu farblos. Da Indigschwefelsäure durch überschüssiges Alkali gelb gefärbt wird, so beobachtet man beim Titrieren eines Alkalis mit S. einen Umschlag von Gelb durch Grün und Farblos nach Violett. Man titriert auf Farblos (Grau). Die Mannigfaltigkeit der Farben hat den Vorzug, daß man auf die Annäherung an den Endpunkt vorbereitet wird, ein Übertitrieren also auch bei rascher Arbeit leicht zu vermeiden ist. (Chem.-Ztg. **31**. 1172. 23/11. 1907.) JOST.

H. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Chemisch Weekblad **4**. 301. 483. 557. 683; C. **1907**. II. 1267. 1867) bespricht Vf. die *mikrochemische Analyse der Fe-Gruppe*, die Rkk. auf *Cobalt* u. *Nickel*, die Trennung von Co u. Ni, die Rkk. auf *Eisen*, *Aluminium* u. *Chrom*, die Trennung von Fe, Al u. Cr, die Rkk. auf *Zink* u. *Mangan*, die Vorprüfung auf Zn u. Mn in einem Gemenge u. ihre Trennung. (Chemisch Weekblad **4**. 813—34. 14/12. [Sept.] 1907. Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Hans Reckleben, **Georg Lockemann** und **Alfred Eckardt**, *Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Lösungen einiger Schwermetallsalze.* In der Absicht, eine brauchbare Methode zur Best. von H_3As zu finden, untersuchten Vff., ob nicht eine Absorption nach den gewöhnlichen gasometrischen Methoden ein einwandsfreies Verf. liefere. Zur Aufbewahrung des bei den Verss. verwendeten Gemisches von H u. H_3As benutzten sie das bereits früher (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 238; C. **1906**. I. 1050) beschriebene Flaschengasometer, und verwendeten als Absperrfl. frisch ausgekochte, möglichst kons. NaCl-Lsg., da W. infolge seines Luft-, bezw. Sauerstoffgehalts das Gasgemisch zers. und andere Mittel, wie A., Chlf., CCl_4, Glycerin, Petroleum, Bzl., Paraffin, teils wegen ihrer zersetzenden Wrkg., teils wegen ihrer hohen Dampftension oder anderer Eigenschaften sich dafür als ungeeignet erwiesen. Das Messen der Gasvolumina erfolgte in einer mit engem Wassermantel umgebenen Bürette (Fig. 8) von 100—200 ccm Inhalt,

deren unteres, in $^1/_{10}$-ccm geteiltes, 50 ccm fassendes Rohr nach SCHELLBACH mit blauen Streifen auf weißem Grunde hinterlegt war; als Niveaugefäß diente ein zylindrisches Gefäß an Stelle der früher benutzten am Boden tubulierten Flaschen. Die Einw. der Gase auf die verschiedenen Fll. geschah in Gaspipetten.

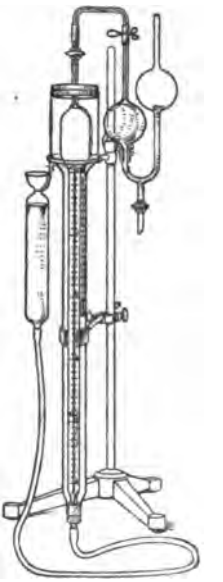


Fig. 8.

Aus *Silbersalzen* wird durch H_3As, wenn ihre Lsg. kons. ist, gelbes $Ag_3As \cdot 3AgNO_3$ gefällt; in verd. Lsgg. verläuft die Rk. nicht quantitativ nach der von LASSAIGNE aufgestellten Gleichung:

$$H_3As + 6AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 6HNO_3.$$

Denn der As-Gehalt der von dem Ag-Nd. abfiltrierten Lösung ist geringer als berechnet, auch entspricht die schwarze Farbe des Nd. nicht der einer reinen Ag-Abscheidung; es findet, wie Vff. zeigen, noch ein zweiter Vorgang statt:

$$H_3As + 3AgNO_3 = Ag_3As + 3HNO_3.$$

Da aber Ag_3As mit überschüssigem $AgNO_3$ in folgender Weise reagiert:

$$Ag_3As + 3AgNO_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6Ag + 3HNO_3,$$

so kann man auch die obige zweite Gleichung als die primäre u. die LASSAIGNEsche als die sekundäre annehmen.

Auf verd. ammoniakalische Silberlösung wirkt H_3As ebenfalls in verschiedener Weise:

a) $H_3As + 3(AgNH_3)NO_3 = Ag_3As + 3NH_4NO_3$,
b) $Ag_3As + 3(AgNH_3)NO_3 + NH_4OH + H_2O = NH_4AsO_2 + 6Ag + 3NH_4NO_3$,
c) $NH_4AsO_2 + 2(AgNH_3)NO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_3AsO_4 + 2Ag + 2NH_4NO_3$.

Erhitzt man das Gas länger mit überschüssiger ammoniakalischer Ag-Lsg., so verläuft die Rk. folgendermaßen:

$$H_3As + 5(AgNH_3)NO_3 + 3NH_4OH + H_2O = (NH_4)_3AsO_4 + 8Ag + 8NH_4NO_3,$$

u. man findet keine der anderen Zwischenprodd. mehr in der Lsg.; es werden also durch 1 Mol. H_3As 8 Atome Ag ausgeschieden.

Metallisches As, bezw. auch das As des Ag_3As wird durch ammoniakalische Ag-Lsg. beim Erwärmen zu Arsensäure oxydiert:

$$As + 5(AgNH_3)NO_3 + 3NH_4OH + H_2O = (NH_4)_3AsO_4 + 5Ag + 5NH_4NO_3.$$

Zur quantitativen Best. der arsenigen S. verwendeten Vff. das Verf. von LEOPOLD MAYER (Journ. f. prakt. Ch. **22**. 103; Ztschr. f. anal. Ch. **21**. 268), wonach Arsenit durch Kochen mit ammoniakalischer Ag-Lsg. unter Ag-Abscheidung sich zu Arseniat oxydiert:

$$(NH_4)_3AsO_3 + 2(AgNH_3)NO_3 + H_2O = (NH_4)_3AsO_4 + 2Ag + 2NH_4NO_3,$$

dasselbe ist wohl in ammoniakalischer Silbernitrat-, nicht aber in Chloridlsg. anwendbar.

Von Ammoniak allein wird H_3As bei Ggw. von Luft zu Arsensäure oxydiert, wobei sich anfänglich Arsen abscheidet; bei Ausschluß von Luft findet dagegen nur eine Absorption des H_3As u. eine Diffussion desselben durch Ammoniak statt.

Quecksilbersalze absorbieren rasch große Mengen AsH_3, nicht jedoch die

letzten Spuren. Kupfersalze wirken bedeutend schwächer als Ag-Salze. Bleiacetat absorbiert erst bei mehrstündigem Schütteln H_2As vollständig, Bleitartrat oder Natriumplumbitlsgg. absorbieren H_2As nur teilweise, ähnlich wirken Lsgg. von Stannichlorid, Ferrichlorid, alkalisches Ferritartrat; dieselben sind also für quantitative Best. des H_2As nicht zu gebrauchen. Nach diesen Unterss. ist daher Silbernitrat das rascheste u. vollkommenste *Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff*. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 671—709. Okt.-Nov. [Juli.] 1907. Leipzig. Inst. von E. Beckmann, Lab. für angew. Chem.) Dittrich.

Paul Jannasch, *Neue gewichtsanalytische Methoden. I. Die indirekte Best. der Kohlensäure durch die Natriumwolframatschmelze.* Man gibt in einem mittelgroßen Pt-Tiegel 7,5 g Natriumwolframat u. mischt es mit 2,5 g reiner Wolframsäure, schmilzt über der Mikroflamme zusammen u. wägt nach dem Wiedererkalten im Exsiccator. Auf die strahlig-krystallinisch erstarrte Schmelze schüttet man das zu untersuchende, in Wägegläschen vorgewogene feine Carbonatpulver, breitet es oberflächlich aus, schmilzt allmählich zusammen, läßt im Exsiccator abkühlen und wägt. Der Gewichtsverlust zeigt den CO_2-Gehalt. Zu beachten ist, daß beim Schmelzprozeß kleine Mengen der Schmelze an den Tiegeldeckel spritzen, weshalb man letzteren am besten nicht mehr vom Tiegel entfernt, da die Kügelchen leicht abfallen. Das Abkühlen des durch den Deckel verschlossenen Tiegels geschieht am zweckmäßigsten im frisch beschickten Vakuumexsiccator (1—1½ Stde.). — Einige Beleganalysen, ausgeführt mit Doppelspat, sowie mit Kaliumbicarbonat zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

II. *Die indirekte Best. der Salpetersäure in Nitraten mittels der Natriumwolframatschmelze.* Die Analysen von reinem, umkrystallisiertem Kalisalpeter wurden in derselben Weise ausgeführt wie die der Carbonate, und gaben sehr genaue Resultate. Bei der Austreibung der HNO_3 durch die Wolframsäure treten keinerlei Reduktionserscheinungen auf. Die Methode ist der Kaliumbichromatschmelze überlegen, weil bei dieser ein Teil des Bichromats zu Chromoxydchromat reduziert wird; ebenso der Boraxschmelze, die eine höhere Schmelztemperatur erfordert u. hygroskopischer ist.

III. Die *gewichtsanalytische Best. der Kohlensäure durch Entw. mittels kons. H_2SO_4* und Auffangen des Gases in Natronkalkröhren. Vf. bedient sich zur Zers. der Carbonate an Stelle der HCl, bezw. verd. H_2SO_4 einer Schwefelsäure von 96°; D. 1,846. Der Gang der Analyse ist folgender. Man bringt ca. 0,5 g der Substanz in einen kurzhalsigen Kolben von ca. 200 ccm Inhalt und verschließt ihn durch einen Gummistopfen, der außer dem Gasentbindungsrohr einen Tropftrichter enthält. Durch diesen läßt man, nachdem die Vorlagen (Vorchlorcalciumrohr, 2 gewogene Natronkalkröhren, 1 kleines Natronkalkrohr als Abschluß) angeschlossen sind, 20 ccm H_2SO_4 allmählich zufließen. Zum Schluß wird auf 85—90° erhitzt und aus einem mit H_2SO_4-Natronkalktrockenapp. versehenen Gasometer ein Luftstrom, etwa ¾ Std. lang, durch den App. geleitet. Die Zuführung der Luft geschieht durch den Tropftrichter; die Anordnung wird durch Figur erläutert. Mehrere Analysen von $CaCO_3$ u. Na_2CO_3 erweisen die Zuverlässigkeit der Methode. — Versa., die CO_2 gasvolumetrisch im Lungeschen Ureometer zu bestimmen, ergaben viel zu niedrige Resultate.

IV. Über die *quantitative Verflüchtigung des Arsens* aus Lösungen im HCl-strome unter *Reduktion des Arsenchlorids* zu Arsenchlorür *durch Hydrazinsulfat*, mitbearbeitet von E. Heimann (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **74**. 473; C. **1907**. I. 423). Hydrazinsulfat in h. salzsaurer Lsg. reduziert Arsensäure vollkommen zu arseniger Säure. Hierdurch läßt sich der Zusatz reduzierend wirkender Fe-Salze umgehen und infolgedessen *Eisen neben As bestimmen*. — Man dampft

das zu trennende Metallgemisch mit HNO_3 ein, gibt die Lsg. des Rückstandes in kons. HCl (im ganzen ca. 200 ccm) zusammen mit 5 g umkrystallisiertem, käuflichem Hydrazinsulfat in einen Destillierkolben, schaltet in üblicher Weise mit W. beschickte Vorlagen dahinter, leitet 15 Minuten lang einen lebhaften HCl-Strom durch das System und destilliert dann innerhalb 3—5 Stunden 125—200 ccm Fl. bei Vorlagekühlung über. Die Best. des As in den Vorlagen geschieht als Ammonium-Magnesiumarseniat oder durch Fällen mit H_2S. — Auch diese Methode wird durch eine Figur verdeutlicht und durch Analysen belegt. (Verhandl. des Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg. 9. 74—86. Sonderabdruck vom Vf. Ende Juni 1907. Heidelberg. Univ.-Lab.) JOST.

P. Philosophoff, *Zur Bestimmung der Kohlensäure im Elektrolytchlor.* Bei der Analyse des Elektrolytchlors mittels Absorption durch Hg (Chem.-Ztg. 31. 959; C. 1907. II. 1549) kann man die Ablesung dadurch vereinfachen, daß man keine NaCl-Lsg. anwendet und als Niveaurohr ein graduiertes Rohr gebraucht. Das Volumen des absorbierten Cl in der BUNTEschen Bürette wird dabei nach der Abnahme des Hg im Niveaurohr berechnet. Wenn man als Niveaurohr eine graduierte, im oberen Teil mit einer Erweiterung versehene Röhre anwendet, die zur Absorption der Gase bestimmte Röhre dagegen unten mit einer Erweiterung versieht, so kann man die Röhren viel kürzer nehmen. (Chem.-Ztg. 31. 1256—57. 18/12. 1907. St. Petersburg. Chem. Lab. des Technolog. Inst.) HEIDUSCHKA.

Samuel Hönig, *Die quantitative Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure.* Die von KOHN und WESELY (Chem.-Ztg. 31. 204; C. 1907. I. 1073) vorgeschlagene Methode dürfte für die Kontrolle der Fabrikation von Kieselfluornatrium kaum brauchbar sein, da die Fällung des Kieselfluornatriums nicht mit neutralem NaCl erfolgt, sondern mit sodahaltigem, denaturiertem Industriesalz oder mit saurem Natriumsulfat. — Eine rasch ausführbare Methode zur *quantitativen Best. von Kieselfluorwasserstoff bei Ggw. fremder Säuren* (HCl, H_2SO_4) gründet sich auf die Tatsache, daß H_2SiF_6 mit Methylorange als Indicator 2 Mol. NaOH, mit Phenolphthalein, h. titriert, 6 Mol. verbraucht:

I. Methylorange: $H_2SiF_6 + 2NaOH = Na_2SiF_6 + 2H_2O$;
II. Phenolphthalein: $Na_2SiF_6 + 4NaOH = 6NaF + Si(OH)_4$.

Die bei I. verbrauchte Lauge sättigt die fremden Säuren und den H_2SiF_6, während die für II. erforderlichen ccm NaOH zur Berechnung des H_2SiF_6-Gehaltes der Lsg. dienen. — Durch dieses Verf. wird nicht nur der in Lsg. befindliche Kieselfluorwasserstoff, sondern auch das gel. Kieselfluornatrium bestimmt, was aber für die Betriebskontrolle von gleicher Bedeutung ist. (Chem.-Ztg. 31. 1207—8. 4/12. 1907. Szabadka.) JOST.

R. Niemeyer, *Zur Analyse von Natriumsuperoxyd.* Anknüpfend an eine Arbeit von LASEKER (Österr. Chem.-Ztg. [2] 9. 164; C. 1906. II. 361), stellt Vf. fest, daß die gasvolumetrische Best. des Na_2O_2 bis zu 1,5%, im Durchschnitt ca. bis zu 0,8%, an aktivem O höhere Werte gibt als die Permanganatmethode. Richtig ausgeführt, ist aber letztere Methode vorzuziehen, zumal sie unter allen Umständen den bei der Wertbest. des Na_2O_2 doch meist allein in Betracht kommenden O angibt, der über H_2O_2 zur Wrkg. gelangt. — Die Analyse ist wie folgt auszuführen: 0,15—0,2 g Na_2O_2 werden in einem im Wägeglas stehenden kleinen Glasschälchen abgewogen. Das Schälchen wird dann mittels einer Zange in ein 500 ccm W. enthaltendes Becherglas in schräger Lage so gebracht, daß es mit dem Na_2O_2 auf den Boden sinkt; man gibt sofort unter Umrühren überschüssige H_2SO_4 hinzu und

titriert mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. Zu beachten ist, daß nicht ein Teil des Na_2O_2 sich auf der Oberfläche des W. verteilt, ohne durch das heruntersinkende Schälchen mitgerissen zu werden. (Chem.-Ztg. **31**. 1257. 18/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

W. Strecker, *Über die Fällung von Eisen mit Ammoniak in Gegenwart von Weinsäure.* Mit Bezug auf die Arbeit von GROSSMANN und SCHÜCK (Chem.-Ztg. **31**. 911; C. **1907**. II. 1356) teilt Vf. mit, daß er das Verhalten von Fe-Lagg., bei Ggw. von nicht allzu großen Mengen Weinsäure, in der Siedehitze, namentlich in der Verdünnung, durch NaOH gefällt zu werden, benutzt hat, um Fe aus Lagg. abzuscheiden, die durch NH_3 nicht mehr fällbar waren. — Eine tabellarische Übersicht mehrerer Verss. zeigt, daß Fe-Salze bei Gegenwart von Weinsäure durch NH_3 sich vollkommen ausfällen lassen, solange das Mengenverhältnis von 1 Mol. Weinsäure auf 2,5 Atome Fe nicht überschritten wird. Bei höherem Weinsäuregehalt ist die Fällung unvollständig und unterbleibt schließlich ganz. — Die Isolierung einer komplexen Weinsäureeisenverb. aus solchen, durch NH_3 nicht mehr fällbaren Lagg. gelang nicht. (Chem.-Ztg. **31**. 1217. 7/12. 1907. Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) JOST.

A. Partheil, *Über Mennige und ihre Prüfung.* Das D. A. B. III. ließ die Mennige in der Weise prüfen, daß 5 g derselben in 10 ccm HNO_3 und 10 ccm W. mit Hilfe von 1 g Zucker gel. und die Lsg. mit gleichviel W. verd. wurde; der Rückstand durfte nicht mehr als 0,075 g betragen. Das D. A. B. IV. schreibt vor, 2,5 g Mennige mit 0,5 g Oxalsäure innig zu verreiben, das Gemisch langsam in 10 ccm h. HNO_3 einzutragen und allmählich mit 25 ccm sd. Wasser zu vermischen; der Rückstand darf höchstens 0,035 g betragen. Die letztere Methode ist, wie bereits K. DIETERICH beobachtet hat, völlig unbrauchbar, und zwar deshalb, wie Vf. gefunden hat, weil eine salpetersaure Lsg. von Bleinitrat durch Oxalsäure gefällt wird. Diese Bleioxalatndd. können je nach den Versuchsbedingungen aus normalem Bleioxalat, aus normalem Bleioxalonitrat und aus Gemischen, vielleicht auch aus basischen Abkömmlingen derselben bestehen. Für das Prüfungsverf. des D. A. B. IV. schlägt Vf. folgende Milchsäuremethode als Ersatz vor. 2,5 g Mennige übergießt man in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben von ca. 200 ccm Rauminhalt mit 10 ccm W., 5 ccm Milchsäure und 10 ccm 25%ig. HNO_3, schwenkt vorsichtig um, sammelt nach beendigter Rk. den event. verbliebenen Rückstand auf einem gewogenen Filter, wäscht mit W., trocknet und wägt. Vf. hat diese Methode bei 51 Mennigproben des Handels geprüft; die weniger bequeme Zuckermethode liefert meist ein um ein geringes höheres Ergebnis. (Arch. der Pharm. **245**. 519—33. 23/11. 1907. Königsberg. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

K. Kof und **H. Haehn**, *Ein interessanter Weg, um äußerst kleine Mengen Quecksilberchlorid nachzuweisen.* (Arch. der Pharm. **245**. 529—33. 23/11. 1907. — C. **1907**. II. 1580.) DÜSTERBEHN.

E. Rupp und **F. Lehmann**, *Über eine acidimetrische Gehaltsbestimmung des weißen Quecksilberpräcipitats.* In noch einfacherer Weise, als Arch. der Pharm. **241**. 447 angegeben, läßt sich der *Gehalt des weißen Hg-Präcipitats* ermitteln *auf Grund seiner Umsetzung mit KJ:* $2Hg(NH_3)Cl + 4KJ + 2H_2O = 2HgJ_2 + 2KCl + 2NH_3 + 2KOH$. Die Ausführung der durch mehrere Beleganalysen veranschaulichten Methode gestaltet sich in folgender Weise. Man schüttelt 0,2—0,3 g fein zerriebenes Präcipitat und 2—3 g KJ in 50 ccm W. 3—10 Minuten lang, bis das zunächst gebildete HgJ_2 als Quecksilberjodidjodkalium in Lsg. gegangen ist. Die klare Lsg. versetzt man mit 1—2 Tropfen Methylorangelsg. und titriert mit $^1/_{10}$-n.

HCl auf rosafarbigen Umschlag. 2 Mol. HCl entsprechen 1 Mol. Präcipitat. (Pharmaz. Ztg. 52. 1014. 4/12. 1907.) JOST.

E. Rupp u. F. Lehmann, *Über eine einfache Totalanalyse des Quecksilbercyanids.* Zur *titrimetrischen Bestimmung des Cyans und des Hg in Quecksilbercyanidpräparaten* empfehlen Vff. folgende Methode. Man versetzt 20 ccm der wss., zu 100 ccm aufgefüllten Lsg. des Präparates mit 1—2 g KJ und 3—5 ccm KOH, gibt unter Umschwenken 2—3 ccm Formaldehydlsg. in 20 ccm W. hinzu und schüttelt 2 Minuten lang, wodurch eine vollständige Reduktion des Hg herbeigeführt wird. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure bringt man das abgeschiedene Hg durch Zusatz von 25 ccm $^1/_{10}$-n. J in Lsg. ($Hg + J_2 + 2KJ = K_2HgJ_4$), fügt noch 10 ccm verd. H_2SO_4 zu und titriert den Jodüberschuß mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat zurück. — Zur Best. des Cyanions setzt man zu 10 ccm der Lsg. 1 : 100 etwas W. und 5—10 ccm NaOH, fügt unter Umschwenken 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jod hinzu ($4NaOH + 4J = 2NaJO + 2NaJ\ 2H_2O$) u. erwärmt 20—30 Minuten auf dem Wasserbade oder läßt 2—3 Stdn. stehen [$Hg(CN)_2 + 2NaJO + 2NaJ = Na_2HgJ_4 + 2NaCNO$]. Hierauf füllt man mit W. zu ca. 100 ccm auf, säuert mit verd. HCl an ($NaJO + NaJ + 2HCl = 2J + H_2O + 2NaCl$) und titriert nach 1—2 Minuten das unverbrauchte Jod mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat zurück. (Pharmaz. Ztg. 52. 1020. 7/12. 1907.) JOST.

Wilbur L. Scoville, *Benzoesäure, bezw. Zimtsäure in der Nahrungsmittelanalyse.* Bei einer Unters. von stark nach Zimt- und Nelkenöl riechenden Konserven (*sweet pickles*) wurde fälschlicher Weise ein Zusatz von Benzoesäure als konservierendes Mittel vermutet u. beanstandet, während in Wirklichkeit nur Zimtsäure vorhanden war. Vf. hat nun durch eingehende Verss. nachgewiesen, daß die für die Best. u. Identifizierung der Benzoesäure üblichen Rkk. — *Eisenchlorid-* u. *Metadinitrobenzoesäureprobe* — auch mit der chemisch und physikalisch nahestehenden Zimtsäure erhalten werden, u. man somit leicht zu Trugschlüssen kommen kann. Als beste Rk. zur *Unterscheidung der beiden SS.* hat sich die Manganprobe erwiesen. Während Mangansalze mit zimtsauren Salzen — wenn auch langsam — einen allmählich krystallinisch werdenden Nd. bilden, wird mit Benzoaten keinerlei Nd. erhalten.

Zimtöl wird häufig in Nahrungsmitteln angetroffen, und bei einer Analyse ist es schwierig, die durch Oxydation entstehende Zimtsäure so rein zu erhalten, um sie durch ihren F. zu identifizieren. Vf. empfiehlt daher, eine Fl., die in neutraler Lsg. mit $FeCl_3$ einen Nd. gibt, gleichfalls mit Lsgg. von Mangansulfat oder -chlorid zu prüfen. Erhält man damit nach 1-stdg. Stehen einen Nd., so ist Zimtsäure vorhanden. Erfolgt kein Nd., so läßt dies auf Anwesenheit von Benzoesäure schließen. (Amer. Journ. Pharm. 79. 549—51. Dez. 1907.) VOLLAND.

Harry S. Reed, *Der Nachweis und die Bestimmung von Benzoesäure in Saucen, Früchten und Zider.* Nachweis: 100 g der Probe werden mit verd. H_2SO_4 angesäuert und wiederholt mit Chlf. extrahiert. Das Chlf.-Extrakt wird jedesmal im Scheidetrichter soweit als möglich von der wss. Lsg. getrennt und die letzten Spuren durch Zentrifugieren abgeschieden. Der Erfolg sowohl der qualitativen, als auch der quantitativen Bestst. hängt hauptsächlich von der sorgfältigen Extraktion ab. Das Chlf.-Extrakt wird in das Gefäß *A* (Fig. 9) gebracht, *A* direkt mit einer Saugpumpe verbunden und das Chlf. spontan in einem Luftstrome verdunsten gelassen. Nach vollständiger Verdunstung wird *A* in einem Exsiccator vollkommen getrocknet. Dann wird *A* mit *B* verbunden und bis zum Hals des Trichteraufsatzes *c* in ein Sandbad eingestellt. *B*, das annähernd n. NaOH enthält, wird dann mit der Saugpumpe verbunden und der Sand allmählich auf 145° erhitzt. Diese Temperatur wird einige Minuten lang erhalten und schließlich bis auf 260°

erhitzt. Benzoesäure sublimiert u. wird in *B* als Natriumbenzoat zurückgehalten. Die wss. Natriumbenzoatlsg. wird in einem Scheidetrichter mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Chlf. extrahiert. Das Chlf.-Extrakt wird in einer Porzellanschale mit alkoh. KOH alkal. gemacht u. auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand erhitzt man mit kons. H_2SO_4 über offener Flamme, bis weiße Dämpfe auftreten, und oxydiert die gebildete Sulfobenzoesäure zu m-Dinitrobenzoesäure und die organische Substanz mit etwas KNO_3. Die saure Lsg. der m-Dinitrobenzoesäure läßt man erkalten, verd. mit W., läßt wieder erkalten, macht mit NH_3 alkal. und reduziert die in einer Porzellanschale befindliche Lösung durch Einleiten von H_2S. Die geringste Spur m-diaminobenzoesaures NH_4 ruft eine von dem weißen Grund der Schale sich deutlich abhebende kirschrote Färbung hervor.

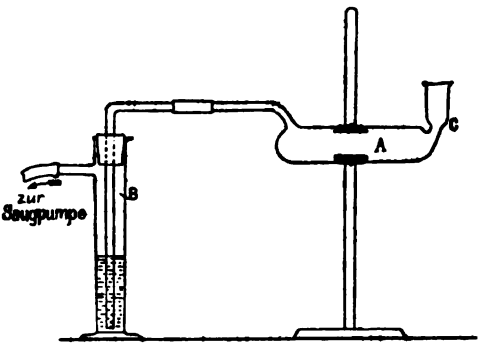


Fig. 9.

Die *quantitative Bestimmung* beruht darauf, daß Benzoesäure ihrer wss. Lsg. durch Chlf. quantitativ entzogen werden kann, und daß ihr Ca-Salz in W. leichter l. ist, als die Ca-Salze anderer vegetabilischer SS., wie Äpfel-, Wein-, Oxalsäure etc. Zunächst wird in der gleichen Weise verfahren, wie bei der qualitativen Probe. Das aus der in *B* enthaltenen Natriumbenzoatlsg. gewonnene Chlf.-Extrakt wird in einem Becherglase spontan verdunsten gelassen u. der Rückstand mit 25 ccm Kalkmilch, die 0,0145 g Ca im ccm enthält, versetzt. Die Kalkmilch wird durch Einw. von W. auf metallisches Ca dargestellt. Nach Zusatz der Kalkmilch wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der aus den Ca-Salzen vegetabilischer SS. u. hauptsächlich aus $CaCO_3$ bestehende Rückstand wird in 25 ccm W. aufgenommen u. das Ungelöste mit 15 ccm W. gewaschen. Gleichzeitig wird in einem anderen Becherglase ein blinder Vers. mit 25 ccm desselben Kalkwassers ausgeführt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß dieselben Mengen W. angewendet werden. Die Filtrate werden in Platinschalen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die Rückstände über dem Gebläse verascht. Das zurückbleibende CaO wird in 2 ccm 2-n. HCl gel. und mit $^1/_{10}$-n. NaOH gegen Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Die bei dem blinden Vers. ermittelte Menge CaO wird von der bei der Probe gefundenen Menge abgezogen u. die Differenz auf Benzoesäure umgerechnet. Die Methode erfordert viel Zeit, gibt aber genaue Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1626—29. November 1907. Michigan Agr. Coll., Chem. Dep.)

ALEXANDER.

F. Härtel u. P. Haase, *Untersuchung von Marzipan und Marzipanwaren.* (Vgl. auch MATTHES, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 9. 726; C. 1905. II. 658.) Veranlaßt durch einen Artikel des Gordian (Nr. 276. 20/10. 1906) untersuchten die Vff. eine Reihe von Marzipanmassen und -waren. Die Unters. erstreckte sich auf folgende Bestst.: 1. Feuchtigkeitsgehalt, bestimmt aus der Differenz des ursprünglichen Gewichtes und dem des Fettes und der fettfreien Trockensubstanz. 2. Fettgehalt. Marzipan wird mit Sand verrieben und mit Ä. nach SOXHLET extrahiert. 3. Fettfreie Trockensubstanz. 4. Mineralbestandteile aus der 10 g ursprünglicher Substanz entsprechenden Menge fettfreier Trockensubstanz. 5. Alkalität der Asche. a) Lösl. Alkalität, durch Auswaschen der Asche mit

der 1000-fachen Menge W. b) Unl. Alkalität. 6. Best. des Zuckers. Letztere Best. wurde wie folgt ausgeführt: Die fettfreie Trockensubstanz (20 g Ursubstanz entsprechend) wurde mit lauwarmem W. gelöst, 6 ccm Bleiessig und 12 ccm gesättigte Na_2SO_4-Lsg. hinzugefügt, bei 20° auf 200 ccm aufgefüllt u. filtriert. 100 ccm des Filtrates wurden etwas eingedunstet, mit 5 ccm HCl (D. 1,19) bei 68—70° in 5 Min. invertiert und auf 100 ccm bei 20° aufgefüllt. Beide Filtrate wurden bei 20° im 200 mm-Rohr polarisiert. Der Wert für scheinbaren Rohrzucker wird gefunden durch Multiplikation der Drehungsgrade vor Inversion mit 7,50; der Wert für berechneten durch Multiplikation der Drehungsverminderung mit 5,65. Der Gehalt von Stärkesirup wurde mit Hilfe der JUCKENACKschen Tabelle (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 8. 10; C. 1904. II. 734) ermittelt. Zur Best. des 1. Extraktes wurde die fettfreie Trockensubstanz (10 g Ursubstanz entsprechend) mit 250 g W. geschüttelt, filtriert und die Best. mit 25 ccm des Filtrates nach der Weinvorschrift ausgeführt.

Durch die KREISschen (vgl. CHWOLLES, Chem.-Ztg. 27. 33; C. 1903. I. 422) bezüglich der BELLIERschen (Ann. Chim. analyt. appl. 4. 221; C. 99. II. 453) Rk. läßt sich ein Ersatz der Mandeln durch andere Amygdaleenkerne erkennen, und zwar ist ein Zusatz von 5% noch nachweisbar. Vff. erachten einen Zu- bezüglich Ersatz der Mandeln durch Aprikosenkerne für deklarationspflichtig.

Von den 21 dem Handel entnommenen Marzipanen waren, wenn man von dem Gehalt an Pfirsich- bezüglich Aprikosenkernen absieht, nur 3 wegen zu hohem Gehalt an Stärkesirup bei gleichzeitig zu niederem Fettgehalt zu beanstanden. (Pharm. Zentralhalle 48. 1029—35. 12/12. 1907. Leipzig. K. Unters.-Anstalt b. Hyg. Inst.) HEIDUSCHKA.

R. Trommsdorff, *Bemerkungen zu dem Artikel von Schuppius: „Die Milchleukocytenprobe nach Trommsdorff“.* (Vgl. Münch. med. Wchschr. 53. 541; C. 1906. I. 1564; Arch. f. Hyg. 62. 136; C. 1907. II. 1557.) Vf. widerlegt die einzelnen, von SCHUPPIUS gegen seine Milchleukocytenprobe erhobenen Einwände. (Arch. f. Hyg. 63. 122a bis 122d. München. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

H. Lührig u. A. Hepner, *Zur Beurteilung der Reinheit des Butterfettes.* (Vgl. ARNOLD, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 147; C. 1907. II. 1099.) Aus einer Mischmilch von 99 mit Rübenblättern gefütterten Kühen eines Stalles wurden täglich 1 l Sahne im Laboratorium in einer Handbuttermaschine ausgebuttert und das erhaltene Butterfett untersucht (vgl. auch SIEGFELD, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.-Genußmittel 13. 513; C. 1907. II. 86 und AMBERGER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.-Genußmittel 13. 614; C. 1907. II. 624). Aus den gewonnenen Daten geht folgendes hervor: Auf die Höhe der REICHERT-MEISSLschen Zahl (RMZ.) wirkt die Rübenblattfütterung nicht ein. Da zur Ermittlung der 2. Silberzahl eine 2. Dest. vorgenommen werden mußte, wurde auch in diesem Destillat nochmals die (II.) RMZ. ermittelt. Sie schwankt zwischen 3,10 u. 4,19 und beträgt zwischen 10,6 u. 14,1% vom Werte der I. RMZ. — Die VZZ. steigen u. erreichen ein Maximum von 239,5, gegen Schluß der Fütterungsperiode nehmen sie wieder ab. Ebenso verhalten sich die VZZ. der nichtflüchtigen Fettsäuren. Die Differenzen zwischen VZ. der Fette u. derjenigen der zugehörigen nichtflüchtigen Fettsäuren schwanken zwischen 10,0 u. 14,4 mg für 1 g Substanz. — Das Mol.-Gew. der nichtflüchtigen festen Fettsäuren weicht von den seinerzeit für Butterfett als normal angenommenen Werten ganz erheblich ab. Auch das Mol.-Gew. der wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren zeigt erhöhte Werte, das Gleiche gilt von der „Differenz“ zwischen RMZ. u. VZ. — Die Refraktion des Fettes bewegt sich nach vollem Einsetzen der Rübenblattfütterung zwischen —3,4 und —4,3, die der nichtflüchtigen Fettsäuren (bei 40°) zwischen 30,4 und 29,0. — Eine Steigerung der POLENSKEschen Zahl ist

ersichtlich, doch bleiben alle Werte mit 2 Ausnahmen innerhalb der Grenzwerte. Auch die POLENSKEschen Zahlen aus 1,5 g u. aus 0,5 g Fett, die bei dreimaliger Dest. von je 110 ccm Fl. erhalten wurden, zeigen in gleicher Weise steigende Tendenz. — Die IL. Caprylsäurezahlen steigen anfangs langsam an und zeigen schließlich Werte, wie sie DONS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 333; C. **1907**. II. 1452) bei einer Beimischung von ca. 10% Cocosfett zu Butterfett erhalten hat. — Die Barytwerte nach AVÉ-LALLEMANT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 317; C. **1907**. II. 1453) geben hier folgende Grenzzahlen: Insgesamt 309,2—325,7, unl. Barytwert (*b*) 246,3—257,0, l. Barytwert (*c*) 53,9—75,2, $b-(200+c)$ ist $-8{,}6$ bis $-27{,}1$. 7 Proben zeigen über jene von AVÉ-LALLEMANT angegebenen Zahl hinausgehende Werte. — Die Jodzahlen sinken im Anfang und bewegen sich dann zwischen 26,1 u. 28,5.

Von den 18 untersuchten Butterfetten wurde eine einzige Mischprobe hergestellt und ein Teil davon mit ca. 20% Fremdfetten (Schweinefett und Palmin) versetzt. Beide Proben wurden in gleicher Weise wie die Einzelbutterfette untersucht, außerdem noch dem ARNOLDschen Anreicherungsverf. unterworfen und mit A. ausgekocht. In der Analyse des reinen Gemisches zeigt sich deutlich der Charakter des durch Rübenblattfütterung erzeugten Milchfettes, und das durch Zusatz von Fremdfetten hergestellte Fett zeigt Zahlen, die absolut nicht als sicherer Beweis für eine stattgehabte Verfälschung verwertet werden können. Vff. werden weitere Verss., insbesondere mit getrockneten Rübenblättern, vornehmen. (Pharm. Zentralhalle **48**. 1049—56. 19/12. 1067—72. 26/12. [Desbr.] 1907. Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) HEIDUSCHKA.

T. R. Hodgson, *Eine neue Butterkonstante.* Das Verf. beruht auf der Oxydation der freien Fettsäuren mittels $KMnO_4$. 1 g filtriertes Butterfett wird wie üblich mit $^1/_2$-n. alkoh. KOH verseift und der A. durch wiederholtes Eindampfen mit W. verjagt; der trockene Rückstand wird in 1000 ccm W. gelöst und 20 ccm dieser Lsg. mit 50 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. u. mit 50 ccm einer etwa 50%ig. H_2SO_4 $^1/_2$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Der Überschuß des $KMnO_4$ wird zurücktitriert und die zur Oxydation verbrauchte Menge O, bezogen auf 100 g Fettsäuren, berechnet. Vf. nennt diese Zahl das „Sauerstoffäquivalent"; es ist für reines Butterfett praktisch konstant u. beträgt 167,2; bei margarinehaltiger Butter ist es wesentlich geringer (in einem Falle z. B. 120). (Chem. News **96**. 273 bis 274. 6/12. 1907. Birmingham. Analyt. Abt. der Univ.) RÜHLE.

T. R. Hodgson, *Das Sauerstoffäquivalent von Cocosfett.* Dieser Wert (s. vorst. Ref.) schwankt für verschiedene Sorten Cocosfett zwischen 72,0 u. 107,2 u. beträgt im Mittel 88,66. (Chem. News **96**. 288. 13/12. 1907. Birmingham. Analyt. Abt. d. Univ.) RÜHLE.

J. Freundlich, *Rohprotein in Cocosölen.* Schwierigkeiten bei der Verarbeitung von Cocosölen zu Speisefetten werden vielfach auf einen größeren Gehalt dieser Öle an Eiweißsubstanzen zurückgeführt. Vf. hat daher in 10 verschiedenen Cocosölen das sogenannte Rohprotein einmal direkt nach KJELDAHL, dann nach FENDLER-KJELDAHL (vgl. FENDLER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **6**. 981; C. **1904**. I. 58) bestimmt. Dabei fand Vf. durchweg nur wenige Hundertstel %, ja meist nur 0%, so daß man höchstens von Spuren Eiweiß in den Ölen sprechen kann. Jedenfalls können diese Spuren Eiweiß nicht die Ursache der im Fabrikationsbetrieb auftretenden Schwierigkeiten bei der Verarbeitung einzelner Cocosöle sein; diese Ursache ist vielmehr, wofür auch Unterss. von Vf. sprechen, in den sogenannten N-freien Extraktstoffen zu suchen, besonders in den Schleimstoffen, die so häufig

beim Pressen verschiedener Ölsaaten ins Öl übergehen. Die Extraktstoffe werden gewöhnlich bei der Analyse aus der Differenz berechnet; man wird aber nicht umhin können, die einzelnen Extraktstoffe analytisch zu bestimmen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 302—5. Dezember 1907 u. **15**. 3—7. Januar 1908. Mannheim. Lab. der Palminfabrik H. SCHLINCK u. Comp.) ROTH-Cöthen.

P. Soltsien, *Cocosfett übt auf die Sesamölreaktionen keinen Einfluß aus.* Entgegen Beobachtungen von anderer Seite (Seifensieder-Ztg. **34**. Nr. 10), aber in Übereinstimmung mit seinen früheren Verss. (Pharmaz. Ztg. **1897**. Nr. 79; Ztschr. f. öffentl. Ch. **1899**. 15—16) weist Vf. neuerdings nach, daß ranzige Fette die Sesamölrkk. beeinträchtigen, bezw. ihren Eintritt ganz verhindern können, daß aber unverdorbenes Cocosfett hierauf ohne Einfluß ist. (Seifensieder-Ztg. **34**. 1230. 18/12. [23/10.] 1907. Görlitz.) RÜHLE.

F. Utz, *Über Segurabalsam.* Vf. erfuhr, daß zum Verfälschen von Copaivabalsam nicht mehr Gurjunbalsam allein, sondern in Mischung mit *Segurabalsam* diene. Dieser Balsam stellt eine dunkelbraune, ähnlich wie Perubalsam gefärbte, zähe, dickfl. M. dar von angenehmem Geruch, die beim Erwärmen dünnfl. wird und beim Erhitzen gelbe, mit leuchtender Flamme brennbare Dämpfe entwickelt. Konstanten des Segurabalsams: D^{15}. 1,0337, SZ., direkt 14,04, VZ., kalt 92,66 und EZ. 78,62. Destilliertes W., mit dem Balsam geschüttelt, rötet nicht blaues Lackmuspapier; in Chlf., Bzn., PAe. und CCl_4 löst sich der Balsam zu einer klaren, rotbraunen Fl., in A. zum Teil l. Bei einer Verfälschung mit Segurabalsam und Gurjunbalsam zugleich — der alleinige Zusatz des Segurabalsams erscheint wegen seiner Konsistenz und Färbung ausgeschlossen — wird D. erhöht, SZ. erniedrigt, EZ. erhöht und die VZ. kaum beeinflußt. Bei der Dest. des Segurabalsams gingen außer 5% W. 30—40% eines hellbraunen, äth. Oles von angenehmem Geruch, D^{15}. 0,9541, Brechungsindex bei 15° 1,4992, Polarisation im 200 mm-Rohr —19°, über. — Die von TURNER (Pharm. Zentralhalle **48**. 424; C. **1907**. II. 193) angegebene Methode zum Nachweis von Gurjunbalsam in Copaivabalsam kann Vf. empfehlen; Segurabalsam zeigt jedoch dabei (und ebenso das aus ihm abdestillierte äth. Öl) dieselben Färbungen wie reiner Copaivabalsam. — Wenn auch eine Fälschung mit Segurabalsam u. Gurjunbalsam kaum zur Ausführung gelangen dürfte, weil der letztere Balsam leicht nachzuweisen ist, so ist es doch sehr leicht möglich, daß Gemische von Segurabalsam mit entsprechenden Anteilen des von anderen Portionen abdestillierten äth. Öles zur Fälschung benutzt werden. Jedenfalls sind bei der Billigkeit des Segurabalsams im Handel noch mehr gefälschte Copaivabalsame anzutreffen als bisher. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 295—96. Dezember 1907. Würzburg. Hyg.-chem. Unters.-Stat.) ROTH-Cöthen.

J. Boes, *Zur Untersuchung von Gummiwaren.* Zum Zwecke der Vulkanisationsbeschleunigung wird zuweilen ein Glättezusatz bei Kautschuk gemacht; auch bei Regeneraten ist in vereinzelten Fällen ein *Bleiglättegehalt* bekannt geworden. Solcher Kautschuk ist zu Gummikompositionen für hygienische Artikel gesetzlich unzulässig. Zur quantitativen Best. von Blei und Zink in den *Gummiwaren* empfiehlt Vf. folgende Methode.

Man zerstört ca. 1 g dieser Objekte in einem geräumigen und bedeckten Porzellantiegel durch Eindampfen mit kons. HNO_3. Der schmierige Rückstand wird mit einem Gemisch von Soda und Salpeter gut gemischt und in bedecktem Tiegel vorsichtig geschmolzen. Die erkaltete M. wird mit HNO_3 ausgezogen, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand unter Zusatz von wenigen Tropfen HNO_3 in W. gelöst und die Bleilsg. mit verd. H_2SO_4 in der Kälte gefällt. Nach mehrstdg.

Absetzen filtriert man ab, wäscht zunächst den Nd. mit verd. H_2SO_4 aus, bis alle l. Anteile entfernt sind, und verdrängt alsdann die H_2SO_4 aus dem Nd. durch Alkohol. Nach dem Trocknen bringt man die Hauptmenge des Nd. auf ein Uhrglas. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, die Asche wird in wenig HNO_3 gelöst, einige Tropfen verd. H_2SO_4 hinzugefügt, abgedunstet und erwärmt, bis das zurückbleibende Bleisulfat trocken ist. Die Hauptmenge des Bleisulfats wird hinzugefügt und alsdann einige Zeit bei dunkler Rotglut geglüht.

Eine Abscheidung des *Zinks* durch direkte Fällung des schwefelsauren Filtrats vom Bleisulfat mit Na_2CO_3-Lsg. ist wegen der schweren Überführung des basischen Salzes in ZnO nicht zu empfehlen. Die Zinklsg. wird daher zunächst mit Na_2CO_3 neutralisiert, dann mit Essigsäure angesäuert, mit hinreichenden Mengen von Rhodanammonium versetzt und mit H_2S gesättigt. Man läßt im geschlossenen Kolben absetzen, wäscht den Nd. mit 5% Rhodanammonium enthaltendem H_2S-Wasser anfangs durch Dekantieren, schließlich auf dem Filter mit H_2S-Wasser unter Bedeckung des Trichters aus. Man löst das noch feuchte Zinksulfid in HCl, wäscht das Filter zunächst mit HCl, dann mit h. W. nach, verjagt den H_2S durch Erhitzen und fällt nunmehr aus der salzsauren Lsg. das Zn vorsichtig mit Na_2CO_3 als Zinksubcarbonat, das alsdann ausgewaschen, getrocknet, geglüht, als ZnO gewogen und als Zn berechnet wird. (Apoth.-Ztg. **22**. 1105. 18/12. 1907.) VOLLAND.

P. Biginelli, *Die Gerbsäure bei toxikologischen Untersuchungen.* Die Angaben über Gerbsäure in der Literatur u. besonders auch in den toxikologischen Werken bedürfen in mancher Hinsicht der Ergänzung u. zum Teil auch der Berichtigung. Im ersten Teil der Arbeit beschreibt Vf. die Verbb. der Gerbsäure mit Lösungsmitteln (Ä. und A.). — Wasserfreie Gerbsäure gibt im Soxhletapp. mit reinem Ä. — entgegen DRAGENDORFF ist Gerbsäure, wie schon PELOUZE (Ann. Chim. et Phys. **54**. 337; **56**. 303) gezeigt, in Ä. zum Teil l., und zwar weniger in w., als in k. Ä. l. —, wenn man alsbald den über den sich bildenden sirupösen Rückstand befindlichen überschüssigen Ä. entfernt, eine *Verb.*, $C_{14}H_{10}O_9, 2C_4H_{10}O$, sirupöse Fl., die an der Luft allmählich völlig den Ä. verliert und unter Aufnahme von 2 Mol. W. in die gewöhnliche Gerbsäure, $C_{14}H_{10}O_9, 2H_2O$, übergeht. Mit reinem, wasserfreiem Ä. liefert wasserfreie Gerbsäure die ebenfalls sich allmählich wieder zers. *Verb.*, $C_{14}H_{10}O_9, 3C_4H_{10}O$. Das gewöhnliche Tannin mit 2 Mol. H_2O, bezw. seine wss. Lsg. gibt mit Ä. eine *Verb.* $C_{14}H_{10}O_9, 5C_4H_{10}O, 6H_2O$, die identisch mit der von PELOUZE (l. c.) und von SISLEY (Bull. Soc. Chim. de France **9**. 757) beschriebenen Verb. ist, für die allerdings letzterer die Formel $(C_{14}H_{10}O_9)_2(C_4H_{10}O)_7, H_2O$ angenommen hat. Auch mit A. bildet die Gerbsäure unter Wärmeentw., wie mit Ä., wahre Verbb., u. zwar ganz analog gibt wasserfreie Gerbsäure mit konz. A. den *Körper*, $C_{14}H_{10}O_9$, $2C_2H_5OH$ und mit absol. A. den *Körper* $C_{14}H_{10}O_9, 3C_2H_5OH$.

Über das Verhalten der Gerbsäure gegen Mineralsäuren finden sich in der Literatur ebenfalls abweichende Angaben. Nach Vf. fällt eine wss., 1%ig. Gerbsäurelsg. nicht mit einer wss. Lsg. von HNO_3 unter 20%, mit einer wss. H_2SO_4 unter 10 u. einer HCl unter 5%. Die mit den Mineralsäuren entstehenden Verbb., mehr oder weniger helle, fleischfarbene Flocken, sind im Überschuß der sauren Lsg., in der sie gefällt sind, unl., dagegen l. in destilliertem W. Mit H_2SO_4 wurde die *Verb.* annähernd der Formel $C_{14}H_{10}O_9, H_2SO_4, 12H_2O$ erhalten, die zunächst anscheinend 14 Mol. H_2O enthält und dann in die stabilere Form mit 12 Mol. übergeht. Mit HCl wurde die *Verb.* $(C_{14}H_{10}O_9)_8, 2HCl, 20H_2O$ erhalten, deren wss. Lsg. die salzsaure Gerbsäurelsg. von KIPPENBERGER darstellt, die dieser (Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen) vorwiegend bei der Trennung von Alkaloiden anwendet. Man muß jedenfalls bei Anwendung von Gerbsäure als Reaktiv auf die

Ndd. dieser S. mit H_2SO_4 und HCl Rücksicht nehmen, die im Gegensatz zu den Alkaloidtannaten in reinem, destilliertem W. sll. sind.

Wie Chinin (vergl. Vf., Gaz. chim. ital. **37**. II. 205; C. **1907**. II. 2063), verhält sich gegen Gerbsäure auch *Cinchonin*, *Chinidin*, *Cinchonidin*, *Strychnin*, *Brucin*, *Cocain*, *Papaverin*, *Solanin*, *Narcotin* u. andere Alkaloide. Mit der Salzsäuregerbsäurelsg. bildet Chininchlorhydrat falsche Tannate, z. B. die früher beschriebenen Verbb. $(C_{20}H_{24}O_2N_2, 2HCl)_2, 5C_{14}H_{10}O_9, 13H_2O$, bezw. $C_{20}H_{24}O_2N_2, 2HCl, 5C_{14}H_{10}O_9, xH_2O$. Bei Anwendung von Gerbsäure als Reaktiv auf Alkaloide wendet man zweckmäßig einen Überschuß der S. an. (Gaz. chim. ital **37**. II. 506—20. 21/11. [9/9.] 1907. Rom. Chem. Lab. Sanità pubblica.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

O. N. Witt, *Die Entwicklung der technischen Chemie in den letzten 40 Jahren.* Zusammenfassender Vortrag in der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft über die wichtigsten Fortschritte in den letzten 40 Jahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4644—52. 7/12. [11/11*.] 1907.) BLOCH.

R. W. Vicarey, *Akkumulatoren und ihre Elektrolyten* (vgl. S. 173). Der zum Zwecke der Formierung der Platten benutzte N muß vollständig wieder entfernt werden, da sonst verschiedenartige Mißstände auftreten. NH_3 wirkt zersetzend auf PbO_2; oft haben Platten 10—20% ihrer Kapazität plötzlich eingebüßt. Eine gleichfalls auf die Ggw. von N zurückzuführende Beobachtung ist das ungewöhnliche Fallen des spez. Gewichts des Elektrolyten bei der Entladung, während dasselbe bei der darauffolgenden Ladung nicht entsprechend steigt. — Selbst in Werken, die mit Vorsicht N-Verbb. verwenden, beobachtet man ein periodisch auftretendes, übermäßiges Abbröckeln von PbO_2, plötzliche, abnorme Erhitzung des Elektrolyten, Ndd. schwammigen Bleies, die zu Kurzschluß führen, und ein ungewöhnliches Anwachsen der Positiven während der Formierung. Das häufig hindernd auftretende Bleisulfat bildet Krystalle der Zus. $2PbSO_4 \cdot PbO$. — Bedeutend vergrößert werden die störenden *Einflüsse des N im Akkumulator bei gleichzeitiger Ggw. von Fe.* Von allen metallischen Verunreinigungen ist die durch Fe am häufigsten u. am wenigsten zu umgehen. Als Ergebnis seiner Verss. zeigt Vf. in drei Tabellen die bei verschiedenen Stromstärken in Ggw. von Fe, von NH_3 und von beiden gleichzeitig auftretenden Verluste, die im letzteren Falle bei weitem am größten sind. Diese Ergebnisse werden durch die Verss. anderer Forscher bestätigt. (Elektrochem. Ztschr. **14**. 179—84. Dezember 1907.) JOST.

W. Favre, *Zur Frage der Schlammverzehrung in der Faulkammer.* Die Angaben über die Größe der Schlammverzehrung in Faulkammern gehen sehr auseinander. Vf. beschäftigte sich daher mit der Frage, welche festen Bestandteile der Abwässer in einer Faulkammer überhaupt zersetsungsfähig sind, welche Stufe sie dabei erreichen und innerhalb welchen Zeitraumes und unter welchen Bedingungen die Zers. am besten vor sich geht. Zu den Verss. wählte Vf. Eiweißstoffe (Eiweiß, Fleisch, Fische), Albumoide (Knorpel, Sehnen, Wollstoffe, Federn), Fette, Kohlehydrate (Gemüsesorten, Kork). Die Verss. erfolgten in einer Faulkammer, ferner in einer Tonne mit stehendem Faulwasser, das der gleichen Faulkammer entstammte, und zum Vergleich in einer Tonne mit fortwährend sich erneuerndem Leitungswasser. Eiweißkörper zeigten die leichteste Zersetzbarkeit, Albumoide gingen ebenfalls in der Faulkammer, je nach ihrer Abstammung, mehr oder minder schnell in Lsg. über. Fette scheinen gegen Fäulnis am beständigsten zu sein,

während Kohlehydrate oder Stoffe, die besonders reich daran sind, in der Faulkammer sehr leicht zerfielen. Auch Cellulose erlitt zweifellos eine Zers. Kork blieb unverändert.

Die Verss. zeigen auch, welche Stoffe nach Möglichkeit, und zwar schon vor dem Eindringen in die Faulkammer, abgesondert werden müßten. Dazu gehören die fettartigen Stoffe. Stagnierendes W. wirkt auf den Zersetzungsprozeß erheblich verzögernd. Daher muß man Faulkammern für mehrtägigen Aufenthalt vermeiden, es dürfen keine toten Winkel in der Faulkammer vorhanden sein. Zum Schluß macht Vf. Vorschläge für die Unters. und vergleichende Beurteilung verschiedener Faulkammern, ihrer Zersetzungsenergie und der jeweilig dazu nötigen Zeiten. (Gesundheits-Ingen. **30**. 809—16. 14/12. 1907. Charkow. Hyg. Inst. Hamburg.)

PROSKAUER.

Otto Steiner, *Einiges über das Aussiger Glockenverfahren zur Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride.* Vf. erläutert das Verf. des „Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Prodd. in Aussig" zur *Gewinnung von Ätzalkalien und Cl durch Elektrolyse* (vgl. das D.R.P. 141187 C. **1903**. II. 77). Bei dieser Arbeitsmethode ist die Anodenfl. stets an Alkalichlorid gesättigt und so ein Vordringen von OH-Ionen bis zur Anode ausgeschlossen. Findet kontinuierlicher Zu- und Abfluß der Laugen statt, so bewegt sich die Cl-haltige Fl. in der Glocke abwärts und mischt sich schließlich mit der Alkalilauge zu Hypochlorid, welches dann an der Kathode wieder zu Alkalichlorid reduziert wird. Der dadurch bedingte, nicht zu umgehende Stromausbeuteverlust ist indessen gering (ca. 6%). Die Auffassung, daß der Elektrolyt sich innerhalb der Glocke mit derselben Geschwindigkeit abwärts bewegt, wie die Hydroxyllonen nach aufwärts wandern, ist irrig. Letztere Bewegung geschieht mit einer Geschwindigkeit von 6 cm pro Stunde, während die erstgenannte in der Praxis nur 1 cm pro Stunde beträgt. Wie durch Verss. festgestellt wurde, kommt in jedem Falle bei konstanter Stromstärke, u. zwar bei jedem konstanten Zulauf, eine stationäre neutrale Schicht zustande, deren Lage vorwiegend mit der Konzentration der angewandten Salzlsg. und der Stromstärke variiert.

Bei der technischen Ausführung des Verf. bereitet die unbedingt erforderliche gleichmäßige Verteilung u. Vermischung der zufließenden Salzlsg. mit der chloridärmeren, spez. leichteren Anodenlauge die meisten Schwierigkeiten. Man erreicht indessen die gewünschte Durchmischung, wenn man die Anode so groß gestaltet, daß zwischen ihr und der Glockenwand nur ein enger Spalt bleibt, und wenn man sie vollkommen horizontal lagert, damit nicht die zufließende, schwerere Salzlsg. an der tiefsten Stelle ablaufen kann, ohne sich zu mischen. Die Anordnung wird durch Figur erläutert. — Die Vorteile des Verf. sind Einfachheit, hohe Stromausbeute, Reinheit des Cl-Gases, hohe Konzentration der Ätzlauge und lange Lebensdauer der Anodenkohle. Von Nachteil ist, daß man den App. nur in kleinem Maßstabe ausführen kann. (Elektrochem. Ztschr. **14**. 161—65. November. Darmstadt. Elektrochem. Inst. der Techn. Hochschule.)

JOST.

Karl Scheel, *Über die Ausdehnung des Quarzglases.* Quarzglas besitzt eine sehr kleine, thermische Ausdehnung u. ein Dichtigkeitsmaximum, bei einer früheren Probe bei —46° liegend (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 3; C. **1907**. I. 1480). Der Vf. mißt einen neuen Ring aus Quarzglas (ZEISS) bei —190, —78, +16 u. +100° nach der FIZEAUschen Interferensmethode für vier Wellenlängen. Die Längenänderungen sind stetig, das Dichtemaximum ist also nicht auf plötzliche Veränderungen zurückzuführen. Die Ausdehnung ist nicht durch eine lineare Gleichung wiederzugeben:

$$l_t = l_0(1 + 0{,}388 \times 10^{-6}\, t + 0{,}001\,682 \times 10^{-6}\, t^2 - 0{,}000\,005\,04 \times 10^{-6}\, t^3);$$

auch nach dieser Beobachtungsreihe hat das Quarzglas ein Dichtemaximum, und zwar bei —84°. Oberhalb 0° verläuft die Ausdehnung wesentlich linear. Nach Beobachtungen an Stücken verschiedener Herkunft und nach den Angaben verschiedener Forscher dehnt sich ein 1 m langer Stab aus Quarzglas zwischen 0 und 100° nur um 47—54 μ aus. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 718—21. 15/12. [29/11.*] 1907. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Giov. Fasoli, *Die Phosphatdünger*. Vf. beschreibt die Herst. der Superphosphate aus Phosphoriten in kurzen Zügen. Folgendes sei davon hervorgehoben: Die Konzentration der bei der Fabrikation verwendeten H_2SO_4 soll zwischen 50—53° Bé. liegen, die Einwirkungstemperatur der H_2SO_4 110° nicht überschreiten. Dünger soll nie mit Gips versetzt werden, da er die Löslichkeit beim Lagern beeinflußt. (L'industria chimica **7**. 327—28. 1/12. [November] 1907. Piacenza.) HEIDUSCHKA.

Bernhard Osann, *Keeps Schwindungskurven für Gußeisen*. Vf. bespricht das von WILLIAM J. KEEP herausgegebene Buch „Cast Iron" (1. Aufl. 1906, New-York, JOHN WILEY and SONS; London, CHAPMAN and HALL) und erläutert dabei das Wesen der Schwindungskurven. Nach KEEP zeigen die Schwindungskurven von Gußeisen zwei oder drei Wellen. Die chemische Zus. ist auf diese Wellen von großem Einfluß derart, daß man mittels der Schwindungskurven namentlich kontrollieren kann, ob das Gußeisen die notwendige Menge Silicium enthält oder nicht. (Stahl u. Eisen **27**. 1842—44. 18/12. 1907. Clausthal.) GROSCHUFF.

M. Gonnermann, *Zur Dunkelfärbung der Rübensäfte*. Nachdem E. SCHULZE nachgewiesen hat, daß die Homogentisinsäure nicht als die Ursache der Dunkelfärbung von Rübensäften zu betrachten ist (Ztschr. f. physiol. Ch. **50**. 508; C. **1907**. I. 977), kommt Vf. auf Grund neuer Beobachtungen und Verss. zu der Ansicht, daß die Dunkelfärbung auf das Zusammenwirken von Tyrosinase, Ferrosalzen und *Brenzcatechin* bei gleichzeitiger Luftgegenwart zurückzuführen ist. Brenzcatechin läßt sich aus Rüben isolieren. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 1068 bis 1087. Dez. 1907. Rostock.) MEISENHEIMER.

A. Herzfeld, *Über die Bleichwirkung von Hydrosulfit auf Caramel und auf die beim Erhitzen von Rohrzucker entstehenden intermediären Farbstoffe*. (In Gemeinschaft mit **Schneider**.) Durch $1^1/_2$-stünd. Erhitzen von Saccharose auf 180—190° erhaltenes *Caramel* war dunkelrotbraun, amorph, spröde, von bitterem Geschmack. Die nach der Vergärung noch beigemengten Zuckers und Eindampfen im Vakuum hinterbleibende M. ist ll. in W., wl. in absol. A., leichter in verd., l. in 95%ig. CH_3OH, unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf., Amylalkohol; löst sich fast vollständig in h. Eg. Mit Phenylhydrazin entsteht ein flockiger Nd.; Barytwasser gibt nach einigem Stehen Fällung, Tonerdebrei und ammoniakalische Bleiacetlsg. fällen vollständig. Technische Caramelpräparate zeigen die gleichen Eigenschaften. — Das Verhalten des Caramels gegenüber Alkoholen diente als Mittel, die Caramelfarbstoffe einigermaßen zu trennen. In die Alkohole gehen gelbrote bis hellgelbe Substanzen, die unl. Anteile sind dunkelbraun bis schwarz. — Die Caramelfarbstoffe sind gegen die reduzierende Wrkg. von Hydrosulfit nicht unempfindlich, sie werden sowohl in saurer wie in alkal. Lsg. mehr oder weniger aufgehellt. Hydrosulfit erweist sich der schwefligen S. weit überlegen. Die aufgehellten Lsgg. dunkeln häufig nach, die stark gefärbten im allgemeinen schneller als die hellen. Die Extrakte mit Äthyl- u. Methylalkohol, sowie die Rückstände dieser Auszüge verhalten sich sowohl bei der Aufhellung wie bei der Nachdunklung verschieden. Gesetzmäßigkeiten zwischen der Wrkg. des Hydrosulfits und der chemischen Natur der ange-

wandten Caramelkörper haben sich nicht ergeben. — Durch viel frische Knochenkohle wird Caramel völlig absorbiert; die Entfärbung geht weit schneller und mit bedeutend geringerem Verbrauch an Knochenkohle vor sich, wenn die Lagg. vorher mit Hydrosulfit gebleicht waren. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 1088 bis 1097. Dezember 1907.) MEISENHEIMER.

A. Lemcke, *Hanfkuchen.* Die Zus. guter Hanfkuchen ist im Durchschnitt: W. 10,81%, Protein 30,76%, Fett 10,17%, N-freie Extraktstoffe und Rohfaser 40,59%, Asche 7,67%; bei mehr als 11% W. verderben die Kuchen schnell. Zu heiß gepreßte, zum Teil verkohlte Kuchen enthalten noch bis zu 20% Fett u. wirken wie verschimmelte Kuchen abführend. Es folgen Angaben über unter Verwendung von Hanfkuchen zusammengestellte Futtermaße. (Seifensieder-Ztg. **34**. 1229. 18/12. 1907. Königsberg.) RÜHLE.

A. Eibner, *Über die Verwendung von Teerfarbstoffen in der Anstrichtechnik.* Strich- oder *Anstrichfarben* sind alle Farbstoffe, welche für Wand- u. Tafelmalerei, Bunt- und Steindruck, für die Tapeten- und bedingungsweise auch für die Papierfabrikation gebraucht werden. In der Abhandlung werden die für diese Farbstoffe hauptsächlich in Betracht kommenden Eigenschaften, wie Wasser-, Öl-, Licht-, Kalkechtheit, näher besprochen, insbesondere werden die Teerfarbstoffe, soweit sie in dieser Beziehung je Verwendung gefunden haben, berücksichtigt. Des weiteren wird berichtet über die *Lackfarbstoffe* u. über die Erhöhung der Lichtechtheit von Teerfarbstoffen durch Lackbildung. In bezug auf den Begriff *Farblack* wird ausgesprochen, daß es im Interesse der Konsumenten läge, wenn diese Bezeichnung bei jenen Fabrikaten aufgegeben würde, welche als Deckfarben hergestellt werden, und nur bei jenen angewendet würde, bei welchen sich der Name mit ihren optischen Eigenschaften deckt, wie bei den Tonerde-, Magnesia-, Kieselsäurelacken etc. Auch wird der Zweck und die Wrkg. der Substrate, d. h. der stark lichtbrechenden Füllstoffe oder richtiger Unterlagen bei Teerfarbstoffen, erläutert, u. die sogenannten *Pigmentfarbstoffe*, wie z. B. die Entwicklungsfarbstoffe der p-Nitroanilinrotreihe (Eisfarben), werden erwähnt. Zum Schluß schlägt der Vf. vor, einheitlich alle in Betracht kommenden Farbstoffe auf folgende Echtheitseigenschaften zu prüfen: 1. Licht-, 2. Wasser-, 3. Kalk-, 4. Öl-, 5. Sprit-, 6. Säureechtheit, 7. Verhalten gegen H_2S, 8. Deckkraft und Lasurfähigkeit, 9. Hitzebeständigkeit und Grad des Absublimierens, 10. Mischbarkeit mit Substraten, 11. Verträglichkeit mit anderen Teerfarbstoffen und sonstigen Körperfarben, 12. Verträglichkeit mit den üblichen Bindemitteln. (Chem.-Ztg. **31**. 1252—53. 18/12. 1267—68. 21/12. 1279—80. 25/12. 1293—94. 28/12. 1907. München.) HEIDUSCHKA.

Clayton Beadle u. **Henry P. Stevens**, *Die Art der nichtabsorbierenden Zone, die durch Tinte auf Fließpapier bewirkt wird.* Die Vff. haben in Fortsetzung früherer Verss. (Paper and Pulp **1904**. 717; vgl. auch Chem. News **96**. 139; C. **1907**. II. 1563) nachgewiesen, daß die B. einer nichtabsorbierenden Zone rings um einen Tintenfleck auf gewissen Arten von Fließpapier auf der Zers. der Eisensalze der Tinte durch basische Bestandteile, insbesondere durch Ca-Salze, und auf der Ablagerung von Eisenoxydhydrat, vermutlich in kolloidaler Form, oder basischer Salze in den Poren des Papieres beruht. (Chem. News **96**. 285—88. 13/12. 1907.) RÜHLE.

A. und **L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Über den Intensitätsunterschied der Entwicklungsschleier auf exponierten und nicht exponierten Platten.* Wenn man eine nicht belichtete Platte entwickelt, so entsteht stets ein Schleier, den eine vorher belichtete Platte nicht zeigt. Zur Unters. dieser bisher nicht aufgeklärten Er-

scheinung wurde ein Diaminophenolentwickler benutzt. Bei den nicht belichteten Platten wächst die Intensität des Schleiers rasch mit der Entwicklungsdauer, bei normal belichteten wird er erst nach 10 Min. sichtbar. Je schwächer die Belichtung war, um so intensiver erscheint der Schleier. Auch bei anderen Entwicklern liegen die Verhältnisse ähnlich. Wahrscheinlich ist die Verzögerung, die bei exponierten Platten eintritt, eine Wrkg. des bei der Entw. gebildeten Bromkaliums. Dementsprechend konnte auch bei nicht belichteten Platten durch Zusatz von KBr zum Entwickler die Reduktion verzögert werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 392—94. Nov. [25/3.] 1907.) SACKUR.

Hart, *Zur Lagerung der Steinkohlen.* Vff. stellte Verss. darüber an, ob und in welcher Weise Steinkohlen bei Lagerung unter W. verändert werden. Ein bemerkenswerter Einfluß der Wasserlagerung auf die chemische Beschaffenheit der Steinkohle war weder in gutem, noch in schädlichem Sinne zu beobachten. Nur das der Kohle anhaftende W. dürfte von Schaden sein. Die Kohle hatte nach 4 Wochen 3%, nach 8 Wochen 7,6% W. aufgenommen, welches nicht mehr abfließt. Der hierdurch entstehende Verlust läßt sich gewiß herabmindern dadurch, daß das W. aus den Gruben, in denen die Kohlen lagern, einige Tage vor der Benutzung abgelassen wird. (Chem.-Ztg. 31. 1257. 18/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 189838 vom 7/4. 1906. [22/10. 1907.]

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure.* Das Verf. zur Darst. des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure besteht darin, daß man chlorkohlensaures Äthyl auf *m-Amino-p-äthoxybenzoesäure* einwirken läßt. Die als Ausgangsmaterial dienende m-Amino-p-äthoxybenzoesäure erhält man durch Oxydation des *Acetyl-m-amino-p-kresoläthers* und darauffolgende Abspaltung der Acetylgruppe; die so gewonnene Aminosäure schm. bei 198—199° u. ist in W. wl., ll. dagegen in h. Äthylalkohol oder Methylalkohol; ihr Chlorhydrat ist in h. W. ll. u. gut krystallisierbar. Das *Urethan* krystallisiert aus A. in feinen Nadeln, F. 211—212°; in W. und Bzl. wl., in A. l. Das Natriumsalz ist in W. ll. Das Prod. soll als Arzneimittel verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 189839 vom 17/7. 1906. [25/10. 1907].

Ferdinand Ulzer, Jaroslav Batik u. **Rudolf Sommer**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Diacylaten aus Glycerin und höheren einbasischen Fettsäuren durch Erhitzen.* Die direkte Herstellung der Diacylate aus den höheren Fettsäuren und Glycerin durch Erhitzen gelingt nach den bekannten Verff. insofern nicht glatt, als stets neben dem Diacylate auch sehr beträchtliche Mengen von Monoacylat gebildet werden. Zum Zwecke der Herst. mancher Diacylate ist es nötig, zuerst direkt das Monoacylat und aus diesem erst durch Erhitzen mit neuen Mengen der betreffenden S. das Diacylat zu erzeugen. Man gelangt jedoch sehr einfach zu Diacylaten der höheren Fettsäuren, welche nur geringe Mengen Monoacylat enthalten, wenn man überschüssiges *Glycerin* mit der betreffenden *Fettsäure* oder, falls gemischte Diacylate hergestellt werden sollen, mit dem Gemische der Fettsäuren im Vakuum bis zum Sieden des Glycerins erhitzt und einige Zeit hierbei erhält.

Kl. 12o. Nr. 189840 vom 6/11. 1906. [25/10. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung der neutralen Camphersäurealkylester.* Das Verf. zur Darst. der neutralen *Camphersäurealkylester* besteht darin, daß man auf die Salze der gewöhnlichen *Rechtscampfersäure* in wss. oder alkoh. Lsg. Dialkylsulfate oder Arylsulfosäureester einwirken läßt. Man gewinnt so die neutralen Ester mit fast quantitativer Ausbeute. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Camphersäuremethylester*, Kp_{760}. 260 bis 263° (unkorr.), Kp_{20}. 145—147° (unkorr.), sowie von *Camphersäureäthylester*, Kp_{20}. 164—168° (unkorr.). Die neutralen Campfersäurealkylester sind völlig farblose Öle, der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack kühlend bitter. Von der Haut werden die Ester rasch und vollständig resorbiert u. lösen Arzneikörper, wie Japan- und Borneocampher, Menthol, Thymol u. a. m., in reichlichen Mengen auf. Sie sollen therapeutischen Zwecken dienen.

Kl. 12o. Nr. 189867 vom 21/7. 1905. [18/10. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat.* Das Verf. besteht darin, daß man *Pinenchlorhydrat* mit wss. Lagg. von Alkalisalzen der Phenole oder Naphthole, zweckmäßig in Ggw. dieser Phenole in freier Form, erhitzt. Es ist hierbei nicht erforderlich, das zu verwendende Phenolalkali zunächst durch längeres Erhitzen wasserfrei, bezw. möglichst wasserfrei zu machen. Man kann vielmehr das Phenol, bezw. Naphthol in wss. Ätzalkali auflösen und in diese Lsg. das Pinenchlorhydrat eintragen. Nach Beendigung der Rk. läßt sich, zweckmäßig nach Zusatz von überschüssigem Alkali, das entstandene *Camphen* mit Wasserdampf übertreiben, u. die resultierende Phenolalkalilsg. kann, event. nach Zusatz von Phenol zur Absättigung überschüssigen Alkalis u. nach dem Eindampfen auf eine gewünschte Konzentration, ohne weiteres zu neuen Chargen verwendet werden. Dagegen erhält man bei dem bekannten Verschmelzen des Pinenchlorhydrats mit trockenem *Phenol-* oder *Naphtholalkali* eine mehr oder weniger dunkel gefärbte, verkohlte Masse, aus welcher sich nur ein Teil des angewandten Phenols oder Naphthols (z. B. etwa 70%) vom Phenol), und zwar erst durch umständliche Reinigung wiedergewinnen läßt.

Kl. 12o. Nr. 190291 vom 29/3. 1906. [25/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184496 vom 11/3. 1906; vgl. C. **1907**. II. 434.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen.* Die Abänderung des durch Pat. 184496 geschützten Verf. zur Darst. von *Thionaphthenderivaten* besteht darin, daß man zwecks Darst. von *3-Oxy(1)thionaphthen* die *o-Cyanphenylthioglykolsäure* anstatt mit Alkalien hier mit SS. z. B. mit Schwefelsäure (60° Bé.) behandelt:

$$C_6H_4\langle^{CN}_{S\cdot CH_2\cdot CO_2H} \longrightarrow C_6H_4\langle^{C(OH)}_{S}\rangle CH.$$

Kl. 12o. Nr. 190674 vom 14/3. 1906. [22/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184496 vom 11/3. 1906; früheres Zus.-Pat. 190291; vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten.* Mit dem durch Pat. 184496 geschützten Verf. gelingt es, die *o-Aminophenylthioglykolsäure* in die *3-Amino-1-thionaphthen-2-carbonsäure* überzuführen. Bei diesem Verf. wird die 3-Amino-1-thionaphthen-2-carbonsäure durch fortgesetzte Behandlung mit Alkalien in die *3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure*, bezw. das *3-Oxy-1-thionaphthen* übergeführt. Es wurde nun gefunden, daß der Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl in der Aminothionaphthencarbonsäure viel leichter

durch Einw. von SS. als durch jene von Alkalien bewirkt werden kann. Des weiteren wurde gefunden, daß, wenn die Verseifung der *o-Cyanphenylthioglykolsäure* mit konzentrierteren Ätzalkalien, z. B. 10—25%ig. Natronlauge, vorgenommen wird, das Natriumsalz der Aminothionaphthencarbonsäure sich aus der Reaktionsmasse selbst in der Wärme völlig abscheidet. Wird nun aus einer derartigen Reaktionsmasse das Natriumsalz nach dem Erkalten durch Filtrieren gewonnen und hierauf mit verd. SS. kurze Zeit gekocht, so hat sich unter Ammoniak- und Kohlensäureabspaltung das *3-Oxy-1-thionaphthen* (Thioindoxyl) gebildet, welches in bekannter Weise durch Oxydation in das *Thioindigorot* übergeführt werden kann.

Kl. 12p. Nr. 189478 vom 14/3. 1906. [9/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 177109 vom 1/11. 1905; vgl. C. **1906**. II. 1791.)

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Jodwismut-Eiweißverbindungen*. Durch das Hauptpatent 177109 ist ein Verf. zur Herst. eines im Magensaft wl. *Jodwismut-Eiweißpräparates* geschützt. Es wurde nun gefunden, daß man die Schwerlöslichkeit derartiger Präparate, zumal in sauren Fl., noch wesentlich erhöhen kann, wenn man auf sie *Formaldehyd* in geeigneter Weise einwirken läßt. Hierdurch wird erreicht, daß die Quellbarkeit der pulverförmigen Präparate auf ein Minimum reduziert wird, so daß sie sich außer für innerlichen medizinischen Gebrauch auch mit gutem Erfolge als Streupulver für dermatologische Zwecke etc. verwenden lassen.

Kl. 12p. Nr. 189480 vom 13/7. 1906. [4/10. 1907.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 177109 vom 1/11. 1905; früheres Zus.-Pat. 189478, siehe vorstehend.)

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwerlöslichen Jodquecksilber-Eiweißpräparates*. Es wurde gefunden, daß Jodquecksilber-Eiweißndd., welche frisch gefällt, ziemlich unbeständig sind, durch anhaltendes Erhitzen auf 100—130°, in analoger Weise, wie dies im Hauptpat. für die Jodwismuth-Eiweißndd. beschrieben ist, in eine Form übergehen, welche therapeutisch wichtige Eigenschaften besitzt. Die getrockneten *Jodquecksilber-Eiweißndd.* sind nämlich in W., besonders in schwach saurem, wl., während durch alkal. Agentien Lsg. erfolgt. Durch dieses chemische Verh. wird erreicht, daß die Verbb. bei ihrer innerlichen Darreichung den Magen nicht belästigen, im alkal. Darmsafte aber aufgeschlossen werden. Durch die Vereinigung mit Eiweißkörpern wird dem Quecksilberjodid die ausgesprochene Reizwirkung auf die Schleimhäute genommen und es in eine durch Alkalien, bezw. alkal. reagierende Fll. leicht aufschließbare Form übergeführt. Denn während Quecksilberjodid durch alkal. Fll. wenig verändert wird, ist die Quecksilberjodid-Eiweißverb. glatt in Alkali l., ohne daß Quecksilber in metallischer Form oder als Oxyd aus dieser Lsg. ausgeschieden wird. Durch Schwefelwasserstoff werden die Verbb. unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber zerlegt.

Kl. 12p. Nr. 189479 vom 10/7. 1906. [7/10. 1907].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von Leukogallothioninen*. Es wurde gefunden, daß man für die Färberei und die Druckerei sehr wertvolle Leukoverbb. der Gallothionine erhält, wenn man die *Dialkyldiaminoarylthiosulfosäuren* in W., A. oder einem anderen geeigneten Mittel in Ggw. von Alkali unter Luftabschluß auf *Gallussäure* oder deren Derivate einwirken läßt. Die sich hierbei vollziehende Kondensation erfolgt allmählich unter Abspaltung von schwefliger S. (in Form von Sulfit) und unter B. eines Leukokörpers, welcher sich an der Luft leicht oxydieren läßt, während dessen

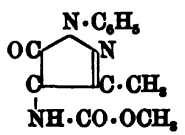
Chlorhydrat und andere Salze sich an der Luft nicht verändern. Die erhaltenen Leukoverbb. können an und für sich vorteilhaft in der Färberei und Druckerei Verwendung finden und lassen sich durch Oxydation glatt in die entsprechenden *Gallothionine* überführen. — Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. des Prod. aus *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* u. *Gallussäure*, dessen Chlorhydrat in W. wl. und dessen Lsg. in Schwefelsäure rot ist. Ferner sind Angaben vorhanden über die Kondensationsprodd. aus *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* mit *Gallaminsäure*, sowie mit *Gallussäuremethylester* und mit *Gallamlid*, aus *Diäthyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* mit *Gallussäure*, mit *Gallaminsäure*, mit *Gallussäuremethylester* und mit *Gallamlid*.

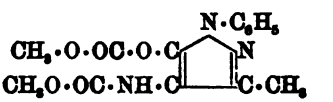
Kl. 12p. Nr. 189841 vom 17/7. 1906. [5/11. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 184693 vom 21/3. 1906; vgl. C. **1907**. II. 198.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung aus o-Nitromandelsäure.* Die Abänderung des durch Pat. 184693 geschützten Verf. zur Darst. einer beim Erhitzen in *Isatin* übergehenden Verb. aus *o-Nitromandelsäure* besteht darin, daß man hier die freie S. mit etwa 2 Molekülen Zinkstaub oder der äquivalenten Menge anderer fein verteilter Metalle in neutraler wss. Suspension behandelt, nach beendeter Reduktion der Nitroverb. das Reaktionsgemisch ohne vorherige Filtration vom Metallrückstand, unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen, allmählich mit Mineralsäuren bis zur deutlich kongosauren Rk. versetzt und einige Zeit stehen läßt. Das Verf. verläuft in zwei Phasen. Durch die Einw. des Zinkstaubs in wss. Suspension auf die Nitromandelsäure entsteht in erster Reihe ein Reduktionsprod., welches vermutlich der Nitrosostufe der Mandelsäure entspricht. Beim vorsichtigen Ansäuern tritt das noch unverbrauchte Reduktionsmittel in Wrkg.; die Nitrosomandelsäure wird zu der *Hydroxylaminmandelsäure* reduziert, und aus der angesäuerten Lsg. scheidet sich alsdann nach einigem Stehen die *Anhydrohydroxylaminmandelsäure* ab. Sollen bei dem Verf. gute Ausbeuten erhalten werden, so wird man bei der Reduktion der *Nitrosomandelsäure* zur Hydroxylaminmandelsäure starke Temperaturerhöhung vermeiden und im ganzen nur etwa so viel Reduktionsmittel anwenden, als zur Überführung der Nitromandelsäure in die Hydroxylaminmandelsäure erforderlich ist.

Kl. 12p. Nr. 189842 vom 11/1. 1907. [26/10. 1907].

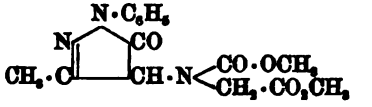
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrasolon.* Das *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrasolon* eignet sich wegen seiner leichten Oxydierbarkeit — schon durch den Sauerstoff der Luft wird es in Rubazonsäure übergeführt — nicht zur technischen Verarbeitung. An Stelle des sauerstoffempfindlichen 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons kann man aber seine Säure- und Alkylderivate zur Methylierung verwenden. 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolon (I.) u. 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolonmethylcarbonat (II.) werden erhalten, wenn man auf

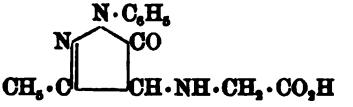
I. 

II. 

eine alkal. Lsg. des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons 1 oder 2 Mol. Chlorameisensäuremethylester, zweckmäßig unter Luftabschluß einwirken läßt. Das *1-Phenyl-3-methyl-4-methylurethano-5-pyrazolon* krystallisiert aus A. in Blättchen

oder Nädelchen, F. 198—199°; in verd. Natronlauge l., durch SS. wieder fällbar. *1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrasolonmethylcarbonat* ist in verd. Natronlauge unl.; es krystallisiert aus Bzl. in feinen Nädelchen, F. 153—154°. Ein Alkylderivat des *4-Acetylaminopyrasolons* ist das *1-Phenyl-3-methyl-4-aminoessigestermethylurethan-5-pyrasolon* (III.), dieses entsteht, wenn man auf 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrasolon oder auf 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrasolonmethylcarbonat Chloressigsäuremethylester bei Ggw. von Natriummethylat einwirken läßt. 1-Phenyl-3-methyl-4-aminoessigsäuremethylestermethylurethan-5-pyrasolon bildet aus Essigäther krystallisiert feine, verfilzte Nadeln, F. 135—136°, l. in S. u. in verd. Natronlauge; durch Kochen mit verd. Salzsäure läßt sich dieser Ester zur *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrasolon-4-aminoessigsäure* (IV.) verseifen. Letztere krystallisiert aus h. W. in

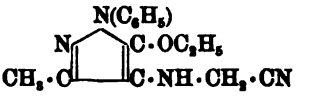
III. 

IV. 

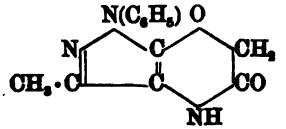
schönen Blättchen, die bei 180° erweichen und bei 193—194° unter Aufschäumen schmelzen.

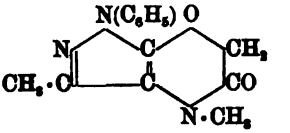
1-Phenyl-3-methylamino-5-äthoxypyrasol (V.) erhält man durch Reduktion aus dem *1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-äthoxypyrasol*, das aus *4-Benzolazo-5-chlorpyrasol* durch Umsetzung mit Natriumäthylat erhalten wird. 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthoxypyrasol (V.) ist ein Öl, das sich beim Stehen an der Luft rot färbt; sein Chlorhydrat krystallisiert aus A. in derben Krystallen, F. 183—184°, seine Benzoylverb. in Nädelchen, F. 163—164°; die Acetylverb. krystallisiert aus Essigester in Nadeln, F. 99°. Das *1-Phenyl-3-methyl-4-cyanmethylamino-5-äthoxypyrasol* (VI.) er-

V.

VI. 

hält man aus *4-Amino-5-äthoxypyrasol* durch Einw. von Formaldehyd und Blausäure; es bildet farblose Krystalle, F. 109—110°, unl. in W., wl. in Lg., ll. in A., Ä. und Bzl. Bei der Einw. von Chloressigester auf ein Alkalisalz von *1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrasolon* entsteht *1-Phenyl-3-methyl-4-nitropyrasol-5-oxyessigester*, der bei der Reduktion in das innere Anhydrid der *1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrasol-5-oxyessigsäure* (VII.) analog der B. des Ketophenmorpholins aus o-Nitrophenoxyessigester übergeht. Das erwähnte Anhydrid krystallisiert aus A. in derben Krystallen, F. 230°, in W. wl., in starker Salzsäure und in verd. Natronlauge ll. Beim Methylieren mit Dimethylsulfat in alkoh. Lsg. entsteht aus dem Anhydrid (VII.) das Monomethylderivat VIII., Nädelchen, F. 167—168°, l. in w. Alkali, swl. in W., ll. in h. A.

VII. 

VIII. 

Die angeführten Verbb. werden durch Methylierungsmittel, z. B. beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 125—135°, unter Abspaltung der an den Stickstoff oder den Pyrazolonsauerstoff gebundenen Alkyl- und Säurereste in das wertvolle *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrasolon* übergeführt.

Kl. 12q. Nr. 192783 vom 23/11. 1906. [11/12. 1907].

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Hydrazin.*

Der Inhalt der Patentschrift ist bereits in C. **1907**. II. 1388 veröffentlicht; der Patentanspruch schützt die Darst. der Hydrazine sowohl durch Einw. von Monochloramin auf Ammoniak, als auch durch unmittelbare Einw. von Hypochloriten auf überschüssige wss. Ammoniaklsg. in der Wärme.

Kl. 12q. Nr. 192881 vom 22/7. 1906. [10/12. 1907].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Hydroxylverbindungen aus ihren Alkalisalzen.* Bisher hat man schon, um die Phenole, welche bei ihrer Darst. aus den entspr. Sulfosäuren mittels der Alkalischmelze als Alkalisalze erhalten werden, in Freiheit zu setzen, an Stelle der hierbei nur wertlose Salze liefernden Mineralsäuren Kohlensäure und schweflige S. verwendet, die hierbei als ihre Anhydride, Kohlen-, bezw. Schwefeldioxyd, CO_2 u. SO_2, in Anwendung kommen. Es hat sich nun ergeben, daß man hierzu in gleicher Weise das *Kohlenoxyd* (als *Anhydrid der Ameisensäure*), und zwar bei der Bildungstemperatur der Formiate über 150° und mit dem besonderen Vorteil, dabei die wertvolleren *ameisensauren* Alkalisalze zu erhalten, verwenden kann. Bei der Zerlegung von *Phenol-* und *Naphtholnatrium* z. B. leitet man das Kohlenoxyd bei 170° und 13—14 Atm. Druck in die in W. gel. Alkalischmelze, wobei die in Freiheit gesetzten Phenole (*Phenol*, bezw. *Naphthol*) mit dem Wasserdampf abdestillieren. Das erforderliche Kohlenoxyd wird von Generatorgasen geliefert, die sorgfältigst von Sauerstoff freizuhalten sind. Bei der *Alizarinschmelze* verläuft die Rk. insofern anders, als das *Alizarin* in dem sich bildenden ameisensauren Natrium aufgelöst bleibt. Durch einen geringen Zusatz von Mineralsäure kann man es zur Ausfällung bringen und durch Filtration von dem gel. ameisensauren Salze trennen. Man neutralisiert die Lsg. und dampft sie zur Gewinnung des Formiates ein.

Kl. 12q. Nr. 193099 vom 16/7. 1905. [12/12. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Arylsulfosäureestern der 1,2- u. 2-1-Aminonaphtholsulfosäuren.* Die bekanntlich nicht direkt diazotierbaren *Sulfosäuren des 1,2- u. des 2,1-Aminonaphthols* (vgl. frz. Pat. 351125) lassen sich nun durch Einw. von *Arylsulfochloriden* in Ggw. von Alkalien in diazotierbare Verbb. überführen. So wird z. B. die praktisch wichtigste dieser Aminonaphtholsulfosäure, nämlich die *1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure*, durch Einw. von 3 Mol. Ätzkali und 2 Mol. *p-Toluolsulfochlorid*, bei gewöhnlicher Temperatur, zu 90—95 Prozent in eine diazotierbare Verb. übergeführt. Dieses *p-Toluolsulfoderivat der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure* läßt sich durch Ansäuern der Reaktionslösung als freie, in W. wl. Sulfosäure abscheiden, blaurotes Pulver, in Soda- und Natronlauge gelbbraun bis braunrot l., F. 150—160°; wird die Verb. über den F. hinaus erhitzt, so tritt nach kurzer Zeit Zers. ein. — Das in analoger Weise aus *1,2,6-Aminonaphtholsulfosäure* erhaltene *p-Toluolsulfoderivat* ist ebenfalls ein in k. und in w. W. wl. Pulver. (Diazoverb. gelb bis gelbbraun.) Die wie vorstehend erhaltenen Arylsulfoverbb. der Sulfosäuren des 1,2- bezw. 2,1-Aminonaphthols lassen sich in der üblichen Weise durch die Einw. von Nitrit in die entsprechenden Diazoverbindungen überführen, welche ihrerseits zur Darst. von *o-Oxyazofarbstoffen* verwendet werden sollen. An Stelle des p-Toluolsulfochlorids kann man sich auch des *Benzolsulfochlorids* oder anderer ähnlicher Sulfochloride bedienen; ferner lassen sich Sulfosäuren der beiden o-Aminonaphthole verwenden, deren Sulfogruppen an anderen Stellen des Naphthalinkerns stehen als in der 4- oder 6-Stellung.

Kl. 12q. Nr. 193104 vom 15/7. 1906. [14/12. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Darstellung von p-Nitrochrysazindimethyläther. Bisher sind nur höher nitrierte Nitroderivate des Chrysazins bekannt; ein *p-Nitrochrysazindimethyläther*, der leicht in das *Mononitrochrysazin* übergeführt werden kann, wird nun erhalten, wenn man *Chrysazindimethyläther* in konz., schwefelsaurer Lsg. mit 1 Mol. Salpetersäure behandelt. Nach 24-stdg. Stehen wird die Mischung auf Eis gegossen, der abgeschiedene gelbe Nd. abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet. Der so erhaltene p-Nitrochrysazindimethyläther ist in W. u. verd. Alkalien ganz unl. u. swl. mit gelber Farbe in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Aus Chlorbenzol krystallisiert er in grünstichig gelben Nadeln, F. 232—233°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Zum Abspalten der Methylgruppen genügt es, den p-Nitrochrysazindimethyläther etwa 3 Stunden auf 120—130° mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure von 60° Bé. zu erhitzen. Das durch Eingießen der Lsg. in W. gewonnene *p-Nitrochrysazin* scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Chlorbenzol in kleinen orangegelben Krystallen ab, F. 232—234°, l. in Alkali und kohlensauren Alkalien mit roter, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Kl. 12q. Nr. 193114 vom 20/10. 1906. [12/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 185800 vom 23/3. 1906; vgl. C. **1907**. II. 967.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylkresotinsäuren.* Körper mit ebenfalls wertvollen therapeutischen Eigenschaften werden nun erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpat. die Salicylsäure oder ihre Salze durch ihre homologen *Kresotinsäuren* oder ihre Salze ersetzt. *Methylencitryl-p-kresotinsäure*, aus *p-Kresotinsäure*, OH : COOH : CH_3 = 1 : 2 : 4, und *Methylencitronensäuredichlorid*, farblose, in A., Aceton und Essigäther ll., in Ä. u. Bzl. schwerer l., u. in W. und PAe. fast unl. Krystalle, F. 175—178°, l. in Sodalsg. unter B. des Natriumsalzes. *Methylencitryl-m-kresotinsäure*, wie die vorige aus *m-Kresotinsäure*, OH : COOH : CH_3 = 1 : 2 : 5, aus A. farblose, geschmacklose Krystalle, F. bei etwa 179° unter Zers., sonst wie die vorige. *Methylencitryl-o-kresotinsäure*, fast geschmacklose, farblose Krystalle, fast unl. in W. und PAe., ll. in Aceton, A. und Eg.-Säure, F. unscharf bei 170° unter Zers. *Methylencitryloxy-o-toluylsäure*, aus der *Oxy-o-toluylsäure*, OH : COOH : CH_3 = 1 : 2 : 3, aus A. oder Eg. fast farblose, nahezu geschmacklose Krystalle, fast unl. in W., l. in A. u. Eg., F. (unscharf) 170—175°.

Kl. 12q. Nr. 193290 vom 26/7. 1906. [21/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 189200 vom 29/6. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1564.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure* (*SH : COOH = 1 : 2*). Es wurde gefunden, daß bei dem Verf. des Hauptpat. anstatt Alkalisulfhydraten mit gleich gutem Erfolg auch Alkalisulfide, z. B. Schwefelnatrium, benutzt werden können. Die Isolierung geschieht durch Lösen des Autoklaveninhaltes in h. W., Filtrieren u. Ansäuern des Filtrates mit verd. Mineralsäuren. Man erhält so ein Gemisch von *Thiosalicylsäure* u. *Dithiosalicylsäure*, in welchem der Gehalt an Thiosalicylsäure bei weitem überwiegt. Zur völligen Reindarst. führt man zweckmäßig die im Gemisch enthaltene Dithiosalicylsäure durch Reduktion nach bekannten Methoden, z. B. mit Zink u. Salzsäure, ebenfalls in die Mercaptanverbindung über. Ein geringer Zusatz von metallischem Kupfer oder Kupfersalzen zur Schmelze befördert die Rk.

Kl. 12q. Nr. 193351 vom 9/9. 1906. [23/12. 1907].

Fritz Ullmann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von p-Aminodiphenylamin und Derivaten desselben.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure* u. deren Derivate durch Behandeln mit Mineralsäuren,

bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, unter Eliminierung der Sulfogruppe glatt in *p-Aminodiphenylamin*, bezw. Derivate desselben übergeführt werden können.

Verwendet man an Stelle der 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure die *p-Aminophenyltolylaminosulfosäure* (Pat. 101274; vgl. C. **99**. I. 954), so erhält man das *p-Aminophenyltolylamin*, weiße Kryställchen, F. 120°, unl. in W., ll. in A., wl. in Lg. Kondensiert man die *p-Chlornitrobenzol-o-sulfosäure* mit *Anthranilsäure* durch längeres Kochen der wss. Lsg. unter Zusatz von Natriumacetat, so erhält man die *p-Nitro-o-sulfophenylanthranilsäure*, die in Form ihres Alkalisalzes ein gelbes, in W. ll. Krystallpulver bildet. Die durch Reduktion daraus gewonnene *Aminosäure* bildet fast farblose, in Alkalien ll. Krystalle, die sich an der Luft schwach blau färben. Unterwirft man die so gewonnene *4-Aminodiphenylamin-2-sulfo-2'-carbonsäure* dem angegebenen Verf., so läßt sich leicht die *4-Aminodiphenylamin-2'-carbonsäure* erhalten. Die S. bildet gelbe Nadeln, die sich sehr rasch an der Luft blau färben; F. unter Zers. 200°; swl. in W., ll. in A. u. Xylol in der Siedehitze. Aus der *p-Amino-p'-oxydiphenylaminsulfosäure* (Pat. 111891; vgl. C. **1900**. II. 650) wird in gleicher Weise das *p-Amino-p'-oxydiphenylamin* (SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 690) erhalten.

Kl. 12q. Nr. **193634** vom 8/12. 1906. [27/12. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Äthanolaminen.* Die Reduktion von Cyanhydrinen zu Alkoholbasen ist bisher nicht gelungen; man erhält nun aber *aromatische Äthanolamine*, wenn man die *Cyanhydrine aromatischer Aldehyde* und *Ketone* unter sorgfältiger Kühlung, sowie unter Vermeidung größerer Mengen freier Säure mit *Natriumamalgam* und verd. SS. reduziert. Man erhält so beispielsweise aus *Benzaldehydcyanhydrin* das *Phenyläthanolamin* oder *Aminomethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, von dem KOLSHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2483; C. **1904**. II. 418) einige Derivate beschrieben hat, und aus *Protocatechualdehydcyanhydrin* das *o-Dioxyphenyläthanolamin*, das mit der aus Aminoacetobrenzcatechin durch Reduktion (Pat. 157300, vgl. C. **1905**. I. 315) erhältlichen Verb. identisch ist. Weißes Krystallmehl, F. 191° unter Zers., in W. wl., in A. und Ä. swl., ll. in verd. S. und ätzenden Alkalien. Das *Chlorhydrat* ist amorph; seine verd. Lsg. wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Das *Oxalat* bildet farblose Kryställchen, F. 175°, ll. in W. Bei der Einw. methylierender Agenzien auf die Base bildet sich das *Dioxyphenyläthanolmethylamin*. Das *Phenyläthanolamin* (*Chlorhydrat:* farblose, in W. neutral ll. Krystalle, F. 176—177°, *Pikrat:* F. 153—154°) wird so aus dem *Mandelsäurenitril*, was bisher nicht gelang (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 297), erhalten. — Das bisher nicht beschriebene Protocatechualdehydcyanhydrin kann ebenso wie Benzaldehydcyanhydrin dargestellt werden, indem man die Disulfitverb. des Protocatechualdehyds mit Cyankalium umsetzt, oder indem man nach ULTÉE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1856; C. **1906**. II. 104) auf Protocatechualdehyd Blausäure in Ggw. einer Spur Kaliumcarbonat einwirken läßt. Sobald der Aldehyd gel. ist, nimmt man das gebildete Cyanhydrin mit Ä. auf. Die äth. Lsg. wird zur Entfernung von unverändertem Protocatechualdehyd mit Disulfitlsg. geschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Ä. zurückbleibende Protocatechualdehydcyanhydrin erstarrt nach einigem Stehen zur rotbraunen Krystallmasse, die leicht Blausäure abspaltet, F. 100—105°. In W., A. und Ä. ist das Nitril ll., unl. dagegen in Bzl. und Lg. — Die neuen Verbb. bilden therapeutisch verwertbare Substanzen.

Bibliographie.

Andés, L. E., Zelluloid u. seine Verarbeitung. Wien 1908. 8. XIII u. 374 SS. mit 69 Figuren. Mark 6.

Arrhenius, S., Theories of Chemistry, being Lectures delivered at the University of California in Berkeley. Edited by **T. S. Price**. London 1907. 8. XII and 212 pg. with 23 figures. cloth. Mark 7.

Berthelot, M., et **Jungfleisch, E.**, Traité élémentaire de Chimie Organique. 4. édition. Volume I. 2. tirage. Paris 1907. gr. in-8. av. figures.

L'ouvrage complet, 2 vols., 1904—1907. 2252 pg. av. fig. Mark 42.

Blanco Juste, R., Tratado elemental de Quimica. Madrid 1906. 4. 175 SS. Mark 3.

Blochmann, R., Luft, Wasser, Licht u. Wärme. 9 Vorträge aus dem Gebiet der Experimentalchemie. 3. Auflage. Leipzig 1907. 8. 149 SS. mit 115 Figuren. Mark 1.

Cohen, J. B., Organic Chemistry for advanced Students. London 1907. 8. 640 pg. with figures. cloth. Mark 21,60.

Conduche, A., Contribution à l'étude des Oxyurées et Carbamidoximes. Paris 1907. gr. in-8. 141 pg. Mark 4.

Dorrogonsoro y Ucelayeta, B., Tratado de Analisis quimico general y aplicado a los alimentos y medicamentos. Parte II. Madrid 1906. 4. 751 pg. av. figures. Mark 16,40.

L'ouvrage complet, 2 parties, 1905—1906. 567 et 758 pg. av. 1 planche et fig. Mark 32,80.

Duncan, R. K., Chemistry of Commerce. London 1907. 8. 278 pg. with figures. cloth. Mark 7,80.

Faraday, M., Chemical History of a Candle. New edition. London 1907. 12. cloth. Mark 1.

Gabba, L., Manual del Quimico y del Industrial. Colleccion de tablas, datos fisicos y quimicos y procesos de analisis tecnicos. Traduccion por F. Novellas. Barcelona 1907. 8. XXIV et 507 pg. av. 12 tableaux. Mark 8.

Gomez Nuñez, S., Manual de Explosivos. 2. edition. Madrid 1907. 8. 515 pg. av. figures. Mark 7.

Goppelsröder, F., Neue Capillar- und capillaranalytische Untersuchungen. Basel 1907. 8. 87 SS. mit 52 Tafeln. Mark 4.

Desselben Verfassers: Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen. 1901. 546 SS. mit 59 Tafeln. Mark 10. — Studien über die Anwendung der Capillaranalyse. 1904. 206 SS. mit 142 Tafeln. Mark 10.

Handbuch der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von **G. Bredig**. Band VIII. Leipzig 1907. gr. 8. X und 204 SS. mit 22 Figuren. Mark 9.

Inhalt: **Müller, A.**, Allgemeine Chemie der Kolloide.

Hawk, P. B., Practical Physiological Chemistry. London 1907. 8. with figures. cloth. Mark 16,50.

Hildebrandt, H., Neuere Arzneimittel. Beziehungen zwischen deren chemischen Konstitution und pharmakologischen Wirkung. Leipzig 1907. gr. 8. VI und 168 SS. Mark 4,20.

Jüptner, H. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Band III:

Chemische Technologie der strahlenden u. elektrischen Energie. Wien 1908. gr. 8. 293 SS. mit 203 Figuren. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1905—1908. 606, 195 und 293 SS. mit 351 Fig. Mark 30.

Kraus, K., Experimentierkunde. Anleitung zu physikalischen u. chemischen Versuchen an Volks- und Bürgerschulen. Wien 1907. 8. 360 SS. mit 505 Figuren. Mark 4,20.

Neuburger, A., Handbuch der praktischen Elektrometallurgie. (Die Gewinnung der Metalle mit Hilfe des elektrischen Stroms.) München 1907. 8. XX u. 466 SS. mit 119 Figuren. Leinenband. Mark 14.

Pharmacopoea Helvetica. Editio IV. Deutsche Ausgabe. Bern 1907. 8. Mark 7,50.

Picard, A., Le bilan d'un siècle (1801—1900): Industrie chimique; industries diverses; économie sociale. Paris 1906. gr. in-8. 474 pg.

Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie. Begründet von E. GEISSLER und J. MÖLLER. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von **J. Möller** u. **H. Thoms**. Band 9. Wien 1907. gr. 8. 727 SS. mit Abbildungen. Jeder Band Mark 18.

Richards, J. W., Metallurgical Calculations. Part II: Iron and Steel. London 1907. 8. cloth. Mark 8,80.

Part I. 1906. cloth. Mark 8,80.

Roloff, M., Grundriß der Physikalischen Chemie. Leipzig 1907. gr. 8. mit 13 Figuren. Mark 5.

Sonderdruck aus: KORANYI u. RICHTER, Physikalische Chemie u. Medizin.

Rossmässler, F. A., Toxikologie oder die Lehre von den Giften. Wien 1908. 8. 133 SS. Mark 3.

Rueda y Lopez, D. de, Vinificacion moderna. Barcelona 1907. 8. 303 pg. av. figures. toile. Mark 2,50.

Salomon, H., Die städtische Abwässerbeseitigung in Deutschland. Wörterbuchartig angeordnete Nachrichten u. Beschreibungen städtischer Kanalisations- u. Kläranlagen in Deutschen Wohnplätzen. (Abwässer-Lexikon.) Band II: Ems-, Weser-, Elbe-, Oder-, Weichsel-, Pregel- und Memelgebiet. Jena 1905. gr. 8. 872 SS. mit 1 Karte, 54 Tafeln und 110 Figuren. Mark 33,50.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1906—1907. 587 und 872 SS. mit 2 Karten, 94 Tafeln und 119 Fig. Mark 53,50.

Salvadori, R., Esperienze per un corso di Chimica, raccolte da **C. Speroni**. Firenze 1907. 12. tela. Mark 4,50.

Schulz, F. N., Praktikum der physiologischen Chemie. Kurzes Repetitorium. 3., verbesserte Auflage. Jena 1908. 8. V und 112 SS. mit 1 farbigen Tafel und 15 Figuren. Mark 2,50.

Schuyten, C., Anorganische Scheikunde voor Eerstbeginnenden. 2. uitgave. Antwerpen 1907. 8. 112 pg. mit Figuren. Mark 2,20.

Spektraltafel nach der Originalzeichnung von G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN. Neue Auflage. Wien 1907. 1 Farbendrucktafel (2 Blätter in-fol.). Mark 6.

Wenzel, F., Die periodische Gesetzmäßigkeit der Elemente nach MENDELEJEFF, durchgesehen und ergänzt. Wien 1907. 1 Tafel in-gr. fol. Mark 4.

Wüllner, A., Lehrbuch der Experimentalphysik. 6. Auflage, bearbeitet von **A. Wüllner** und **A. Hagenbach**. (4 Bände.) Band I: Allgemeine Physik u. Akustik. Leipzig 1907. gr. 8. XIV u. 1058 SS. mit 333 Figuren. Mark 16.

Schluß der Redaktion: den 13. Januar 1908.

Partheil, A. 412.
Pass, N. N. 401.
Pfeiffer, P. 333. 334.
Phelps, I. K. 350.
Piloseophoff, P. 411.
Porges, O. 347.
Prade 334.
Raschig, F. 427.
Ray, P. Ch. 330.
Reckleben, H. 408.
Reed, H. S. 413.
Richards, Th. W. 321. 336.
Rieben, E. 404.
Riedel, J. D. 424.
Ritter, G. 401.
Robertson, T. B. 394.
Rupe, H. 350.
Rupp, E. 412. 413.
Rutherford, E. 337.
Schär, E. 405.
Scheel, K. 420.
Schmidt, P. 402.
Schmiedeberg, O. 396.
Schneider 421.
Schön, F. 332.
Schoorl, N. 408.
Schubert, F. 321.
Scoville, W. L. 413.
Semmler, F. W. 365.
Senier, A. 384.
Seyewetz, A. 422.
Smith, F. E. 324.
Soltsien, P. 417.
Sommer, R. 423.
Sonn, A. 359. 393.
Speh, C. F. 390.
Steiner, O. 420.
Stenzl, H. 361.
Stevens, H. P. 422.
Stewart, A. W. 348.
Strakosch, S. 398.
Strecker, W. 412.
Tingle, T. B. 360.
Tisza, E. 370.
Trieschmann 334.
Trommsdorff, R. 415.
Turner, T. 339.
Tutin, F. 368. 397.
Ullmann, F. 429.
Ulzer, F. 423.
Unna 359.
Utz, F. 417.
Van Slyke, D. D. 395.
Van Slyke, L. L. 395.
Vicarey, R. W. 419.
Voit, F. W. 407.
Waidner, C. W. 341.
von Wartenberg, H. 339.
Weber, R. 404.
Weber, R. H. 324.
Wechsler, E. 366.
Weed, L. H. 350.
Werner, A. 326.
Wheeler, H. L. 389.
White, W. P. 322.
Whitlock, H. P. 405.
Wieland, H. 361.
Wilsmore, N. Th. M. 348.
Witt, O. N. 419.
Wohl, A. 375. 376. 378. 381. 382. 383.
Wrede, F. 336.
Zaloziecki, R. 407.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

18. Januar 1908.

8m. K. 33974. **Acetylcellulose**, Verfahren zum Färben von —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 18/2. 1907.

12o. J. 9925. **Monohalogenessigsäuren**, Verfahren zur Erzeugung von —; Zus. z. Anm. J. 9485. Georges Imbert u. Consortium für elektrochem. Industrie G. m. b. H., Nürnberg. 20/3. 1907.

12o. K. 33616. **α-Jodisovalerianylharnstoff**, Verfahren zur Darstellung von —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 8/10. 1906.

12o. R. 24650. **Kawa-Harz**, Verfahren zur Herstellung eines festen Präparates aus —. J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin. 11/6. 1907.

12q. F. 21491. **o-Oxy-p-nitranilinsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 188378. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/3. 1906.

12q. F. 22824. **Alkylthiosalicylsäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/1. 1907.

18b. I. 9156. **Legierungen**, Verfahren zur Verbesserung von —, die aus Eisen und Nickel oder Eisen und Mangan oder Eisen, Wolfram und Chrom im Verhältnis ihrer Atomgewichte bestehen, durch Zusatz von Vanadium. Albert Jacobsen, Hamburg. 29/5. 1906.

21b. F. 22611. **Elektroden**, Verfahren zur Herstellung von — für Primär- oder Sekundärelemente unter Zumischung von Leitern erster Ordnung zur wirksamen Masse. Fabrik elektrischer Zünder, G. m. b. H., Cöln. 27/11. 1906.

21h. Sch. 25351. **Elektrometallurgische Verarbeitung**, Verfahren zur — von Stoffen unter Verwendung schmelzflüssiger Leiter als Heizstromträger. F. O. Schnelle, Aachen. 24/3. 1906.

22b. B. 45932. **Anthrachinonreihe**, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26/3. 1907.

22d. A. 14317. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 16/4. 1907.

22d. C. 15392. **Sulfinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung olivgelber —; Zus. z. Anm. C. 15825. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 7/2. 1907.

22i. A. 12286. **Leim**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Blut oder Blutalbumin und Kalk. Akt.-Ges. für Mechanische Holzbearbeitung A. M. Luther, Reval, Rußl. 12/8. 1905.

Klasse:

23a. B. 44114. **Fette, Öle**, Verfahren zur Extraktion von — u. dgl. Eugen Berliner, Moskau. 15/9. 1906.

30g. C. 15738. **Flüssigkeitsmenge**, Apparat zum genauen Abmessen einer bestimmten —. Josef Coumont, Freiburg i. Br. 8/6. 1907.

30h. L. 23863. **Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Herstellung von wasserbindenden —. Dr. J. Lifschütz, Bremen. 7/2. 1907.

32b. S. 24187. **Glas**, Verfahren zur Herstellung von dunkelgefärbtem für aktinisches Licht undurchlässigem —. Dr. Otto Sackur, Breslau. 22/2. 1907.

40a. L. 21496. **Metalle**, Verfahren zur Trennung von — mit verschiedenen Schmelzpunkten unter Ausschluß der Luft in einem mit Schleudereinrichtung versehenen Ofen. Meredith Leitch, Brooklyn. 5/9. 1905.

40c. S. 24687. **Elektrolytkupfer**, Verfahren zur Gewinnung von — aus oxydischen Erzen oder kupferoxydhaltigen Zwischenerzeugnissen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin. 29/5. 1907.

42l. K. 34632. **Temperatur**, Vorrichtung zur Erhaltung einer bestimmten — für physikalische und chemische, insbesondere aber physiologische und bakteriologische Untersuchungen. John Kiell u. Albert Archie Stow, London. 2/5. 1907.

78c. I. 8662 u. I. 9146. **Sprengstoff**, Verfahren zur Herstellung eines —. Societa Anonima Napolitana Per La Fabbricazione Di Materie Esplodenti, Neapel. 12/9. 1905 u. 22/5. 1906.

80c. P. 20471. **Kohlensaurer Kalk**, Verfahren und Ofen zum ununterbrochenen Brennen von —. Victor Jean Poutet, Marseille. 23/9. 1907.

85c. H. 36479. **Abwässer**, Verfahren zur Reinigung von —, insbesondere von Molkereiabwässern. Friedrich Harm, Breslau. 13/11. 1905.

16. Januar 1908.

6b. H. 39561. **Stärke**, Verfahren zum Verzuckern stärkemehlhaltiger Stoffe unter Überführung der — in Dextrose mittels eines Pilzes. Bogdan Hoff, Breslau, Gustav Hermann Zschiesche, Dresden, u. Karl Paul Schürer, Reichenbach i. V. 27/12. 1906.

12f. W. 26310. **Gase**, Mit Vakuummantel versehener Behälter zum Aufbewahren verflüssigter —. Paul Wienand, Cöln. 7/9. 1906.

12o. F. 22825. **Chloride und Anhydride organischer Säuren**, Verfahren zur Herstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/1. 1907.

Klasse:

12q. D. 16164. **Azoxyverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. O. Dieffenbach, Darmstadt. 11/8. 1905.

42l. C. 15728. **Temperaturen**, Verfahren zur Messung hoher — mit Hilfe keramischer Schmelzkörper (sogen. Segerkegel). Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer G. m. b. H., Berlin. 31/5. 1907.

20. Januar 1908.

12g. S. 23455. **Verdampfer** für salzausscheidende Flüssigkeiten mit außerhalb des Verdampfkörpers angeordnetem Heizkörper. Fa. G. Sauerbrey, Staßfurt. 3/10. 1906.

12d. F. 22702. **Filterelementumkleidung**. Filter- und Brautechnische Maschinenfabrik A.-G. vorm. L. A. Enzinger, Berlin. 11/12. 1906.

12l. D. 17148. **Chlor**, Verfahren zur Herstellung von — nach dem Deacon-Prozeß. Dr. Otto Dieffenbach, Darmstadt. 2/8. 1906.

12o. C. 15153. **Milchsäure**. Verfahren zur Bereitung reiner — durch Destillieren von technischer Milchsäure. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. 1/12. 1906.

12o. C. 15315. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von halogenfreiem, festem —. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin. 15/1. 1907.

Klasse:

12o. H. 39336. **Ortheketonäther**, Verfahren zur Darstellung von —. Edgar Heß, Cöln. 30/11. 1906.

12o. Sch. 26732. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Schmitz & Co. G. m. b. H., Düsseldorf. 8/12. 1906.

12o. Sch 26819. **Kampfer**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Schmitz & Co. G. m. b. H., Düsseldorf. 19/12. 1906.

12o. Sch. 27345. **Kampfer**, Verfahren zur Darstellung von — aus Borneol, Isoborneol oder deren Estern. Dr. Schmitz & Co. G. m. b. H., Düsseldorf. 12/8. 1907.

22a. F. 23883. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von sekundären —; Zus. z. Anm. F. 23319. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. 22/4. 1907.

22f. A. 18670. **Lithopon**, Verfahren zum Lichtechtmachen von —. Dr. Hugo Allendorff, Bad Wildungen. 9/10. 1906.

23c. F. 21198. **Terpineol**, Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem —. Franz Fritzsche & Co., Hamburg-Uhlenhorst. 28/1. 1906.

23e. V. 6694. **Seife**. Verfahren zur Herstellung gebleichter —. Vereinigte Chemische Werke, Akt. Ges., Charlottenburg. 11/8. 06.

53k. F. 20366. **Nährstoffe**, Verfahren, möglichst sämtliche — der Getreide-, Hülsen- und anderer Samenfrüchte der Verdauung zugänglich zu machen. Dr. Dittmar Finkler, Bonn a. Rh. 28/6. 1905.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

Zu kaufen wird gesucht:

Chemisches Centralblatt 1890 bis 1896
Offerten erbeten unter L. R. 532 an Rudolf Mosse, Leipzig. [238]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonder der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 2 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Nr. 5.
S. 433—504.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
5. Februar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. ROSA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Krüger (F.), Nutzbarmachung zerbrochener Glasgeräte 433.

von Heygendorff, Ersatz von Saugschlauch durch gewöhnlichen Gummischlauch 433.

Schnellkocheinsatz 433.

Poda, Wasserthermostat 433.

Holterman (J. W.), Vakuumregulator 434.

Allen (J. S.), Nullinstrument zum Messen der Ionisation 434.

Allgemeine und physikalische Chemie.

von Lippmann (E. O.), Chemisches und Physikalisches aus Platon 435.

Mieli (A.), Verwandelbarkeit der Elemente 435.

Pedersen (P. O.), Oberflächenspannungen von Fll. 435.

Stark (J.), Elementarquantum der Energie, Modell der neg. u. pos. Elektrizität 435.

von Hirsch (R.) u. Soddy (F.), Von Aluminiumelektroden erzeugtes Gas 436.

Smith (F. E.), Normal-Weston-Cadmiumelement 436.

Smith (F. E.), Mather (T.) und Lowry (T. M.), Silbervoltameter 437.

Vanzetti (B. L.), Diffusion von Elektrolyten in wss. Lsgg. und in Gelatine 437.

Warburg (E.), Photochem. Wrkg. 437.

Paschen (F.), Temperaturstrahlung 438.

Eve (A. S.), Radiumemanation in der Atmosphäre 438.

Bragg (W. H.), Zerstreuung der α-Strahlen 438.

Konen (H.), Fluorescenzfarben des Glases unter Einw. von Kathodenstrahlen 438.

Falk (K. G.), Entzündungstemperatur von Gasgemischen 439.

Konowalow (D.), Katalyt. Wrkgg. der SS. 439.

Anorganische Chemie.

Manchot (W.) u. Kampschulte (W.), Saure Eigenschaften des Ozons 439.

Lockyer (N.), Anwesenheit von S in heißeren Sternen 440.
Marckwald (W.), Atomgew. des Te 441.
Tutton (A. E. H.), Thallium und Alkalimetalle 442.
D'Ans (J.) u. Zeh (W.), Rubidiumcalciumsulfate 442.
Strutt (R. J.), Gemeinsames Vork. von He und Th in Mineralien 442.
Jost (B.), Aufbewahren von Radiumsalz 442.
Mc Lennan (J. C.), Radioaktivität des Pb etc. 443.
Castelli (E.), Linienemissionsspektrum des Hg 443.
Schuyten (M. C.), Reaktionsfähigkeit der Halogene in Beziehung zum Hg 443.
Lemoult (P.), Einw. von PH_3 auf $HgCl_2$ u. $HgBr_2$ 443.
Jaeger (F. M.), Binäre Doppelverb. von $AgNO_3$ u. AgJ 444.
Biltz (W.) u. Zimmermann (F.), Einw. von Silbernitrat und Mercurinitrat auf anorgan. Hydroxyde 444.
Jordis (E.) u. Rosenhaupt (W.), Einw. von O auf Metalle 445. — Einw. von O auf Cu etc. 446.
Vanino (L.), Einw. von Zuckerarten auf Goldchloridlsgg. 446.
Orlow (N. A.), Goldchromat 447.
Portevin (A.), Gleichgewicht des Nickel-Wismutsystems 447.

Organische Chemie.

Houben (J.) u. Führer (K.), Alkylglykolchlorhydrinäther u. ihre Umwandlungen 447.
Harries (C.), Einw. des Ozons auf dreifache Bindungen 449.
Fichter (F.) u. Guggenheim (M.), Einw. von Phenylhydrazin auf Itadibrombrenzweinsäure 450.
Schaal (R.) u. Krafft (F.), Hochschmelzende SS. des Japanwachses; Nonadecamethylendicarbonsäure 451.
Darapsky (A.), Hofmannsche Rk. von Amid- u. Hydrazinderivaten der Kohlensäure 452.
Miller (O.), Verhalten der Cellulose gegen NaOH 453.
Grossmann (H.), Thioharnstoff 454.
Einhorn (A.) u. von Diesbach (H.), Reduktion der Diäthylthiobarbitursäure 454.
Gustavson (G.), Trimethylen 455.
Zelinsky (N.), Sprengung des Trimethylenringes bei der katalyt. Reduktion 455.
Zelinsky (N.) u. Gutt (J.), Cyclobuten 455.
Barker (Th. V.), Krystallograph. Unters. der Dinitrobenzole und Nitrophenole 456.
Ostromisslensky (I.), Einw. von Dichloressigsäure auf Anilin etc. 456.
Henrich (F.) u. Thomas (W.), Einw. von Diazobenzol auf Glutaconsäure u. Glutaconsäureester 458
Colombano (A.), Esterifizierung der Oxyazoverbb mittels Dimethylsulfats 459.
Hofmann (K. A.) u. Ott (K.), Sulfoxyde und Sulfine 459.
Decker (H.) u. Koch (O.), Methylierung des Vanillins mittels Methylsulfat 460.
Emde (H.), Substanzen mit einer leicht lösbaren einfachen C-N-Bindung 460.
Schindelmeiser (I.), Camphen aus dem Öl der Abies sibirica 461.
Aschan (O.), Santen 461.
Semmler (F. W.), Umbellulon $C_{10}H_{14}O$ 462.
Roure-Bertrand Fils, Ätherische Öle 464.
Schindelmeiser (I.), Russisches Terpentinöl und Kienöl 465.
Rupe (H.), Curcumaöl 465.
Lüdy, Oleum templinum 466.
Gottlob (K. O.), Einw. der salpetrigen S. auf Kautschukarten 466. — Ozonide aus afrikanischen Kautschuksorten 467.
Kliegl (A.), o-Nitrotriphenylmethan 468.
Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Hydrierung der aromat. Dione 469.
Boes (J.), Inden 469.
Léger (E.), Umwandlung des Barbaloins in β-Barbaloin 469.
Brandel (I. W.), Pflanzenfarbstoffe 470.
v. Kostanecki (St.) u. Lampe (V.), Catechin 470.
Pictet (A.) u. Rilliet (A.), Kondensation von Pyrrol mit Formaldehyd u. Methylenchlorid 471.
Borsche (W.) u. Titsingh (J. C.), Pyrrol- und Piperazinderivate aus den drei Nitroanilinen 471.
Moureu (Ch.) u. Valeur (A.), Isomerisierung des α-Methylsparteins 472.
Colombano (A.), Solanin aus den Samen von Solanum tuberosum 473.
Ackermann (D.), Putrescin 473.
Kleinschmitt (A.), Hydrolyse des Hordeins 473.
Argiris (A.), Neurokeratin 473.

Physiologische Chemie.

von Lippmann (E. O.), Vork. von Quercit 474.
Euler (H. u. A.), Alkohole und Harzsäuren im Blattfirnis von Alnus glutinosa 474.
Bridel (M.), Pektine aus den Früchten von Lonicera Xylosteum etc. 475.
Ernest (A.) u. Berger (H.), Peroxydasen aus der Zuckerrübe 475.
Wildt (W.), Festigungselemente in Wurzeln 476.
Roure-Bertrand Fils, Vegetation der Riechstoffe produzierenden Pflanzen. Aufeinanderfolgende Zustände der Pflanzenstoffe während der normalen Entwicklung einer perennierenden Pflanze 476.
Hitchens (A. P.), Opsonintheorie und Bakterienlymphen 477.
Gewin (J. W. A.), Pepsin u. Chymosin 477.
Ackermann (D.), Chemie der Fäulnis 477.
Abderhalden (E.) u. London (E. S.), Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus 478.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kuttenkeuler (H.), Nahrungs- und Genußmittel 479.

Grübler (M.), Axungia muris montis 479.
Boes (J.), Grenswerte des Mavrodaphneweines 479.
Guignard (L.), Giftigkeit der ungarischen Bohnen 480.
Utz (F.), Gehalt des Honigs an Mineralstoffen 480.

Agrikulturchemie.

Zielstorff, Agrikulturchemie 480.
Koch (A.), Litzendorff (J.), Krull (F.) Alves (A.), Stickstoffanreicherung des Bodens durch frei lebende Bakterien 480.
Perotti (R.), Ammoniakalisierungen im Erdboden 481.
Kayser (E.), Vermischung von Nebenprodd. der Milch mit Futterstoffen 481.

Mineralogische und geologische Chemie.

Vogel (O.), Natürliche Eisen 481.
Munroe (Ch. E.), Künstl. Hämatitkrystalle 481.
Kraus (E. H.) und Scott (I. D.), Pyritkrystalle 482.
Rossi (P.), Aktivität des Cotumnits vom Vesuv 482.
Serra (A.), Turmalin 482.
Renning (E.), Magnesiumpektolith 483.
Ritter (E. A.), Kupferlagerstätte 483.
de Launay (L.), Granit im diamantführenden Schlot der Mine de Beers 483.
Jentzsch (F.), Radioaktivität der Kissinger Heilquellen 483.

Analytische Chemie.

Kohn (S.), Massenbest. aus der Fallbewegung geeigneter Ndd. 484.
Van Gulik (H.), Butyrometer 484.
Litzendorff (J.), Nitron zur Best. der HNO_3 im Boden und in Pflanzen 484.
Lochmann (R.), Arsennachweis mit Sublimatlsg. 485.
Frary (F. C.), Elektroanalyt. Best. von Zn 485.
Lyons (A. B.), Alkoholtabellen 486.
Duboux (M.) u. Dutoit (P.), Best. des A. im Wein 486.
Soltsien (P.), Prüfung des Honigs 486.
Bremer (W.), Best. der Trockensubstanz im Weizenkleber 487.
Martenson (J.), Teeunters. 487.
Rosam (A.), Farbe für Butter und Käse 487.
Bergtheil (C.) und Brigge (R. V.), Best. des Indigos in Pflanzen 487.
Gaunt (R.), Thomas (F.) und Bloxam (W. P.), Analyse des Indigos 487.
Messel (R.), Analyse der rauchenden Schwefelsäure 488.
Kollo (C.), Wertbest. galenischer Präparate und des Extr. fluid. Hydrastidis 489.
Bennett (C. T.), Best. von Cineol in Eucalyptus- und Cajeputölen 490.
Fendler (G.) u. Kuhn (O.), Kautschuk 490.
Last, Regenerate 491.
Kühl (H.), Kautschuk 491.
Roser (F.), Filterglockenmethode u. Schüttelmethode bei verschiedenen Gerbstoffen 492.
Singer (L.), Untersuchungsmethoden von Mineralölen 492.

Technische Chemie.

Samter (V.), Gasolingasanlage 492.
Lunge (G.) u. Berl (E.), Best. der Oxyde des N. Bleikammerprozeß 492. 493.
Raschig (F.), Best. der Oxyde des N. Bleikammerprozeß 493.
Ditmar (R.), Goldschwefel 493.
Granger (A.), Schmelzen von Glas mittels Elektrizität 493.
Charpy (G.), Identität des Graphits und der Temperkohle im Gußeisen 493.
Haas (J.), Hochproz. Ferrosilicium 494.
Mostowitsch (Wl.), Bleioxyd und Kieselsäure 494.
Bode (G.), Landwirtschaftlich-techn. Gewerbe 495.
Schnegg (H.), Bakterienkrankheit des Grünmalzes 495.
Okada (H.), Japantran 496.
Börker (Th.), Farbstoffe 496.
Pelet-Jolivet (L.), Dissoziation der Verbb. der sauren Farbstoffe mit den basischen durch adsorbierende Substanzen 496.
Eder (J. M.) u. Valenta (E.), Photographische Präparate 497.
Beadle (C.) u. Stevens (H. P.), Nerv des Kautschuks 497.
Dreaper (W. P.), Kunstseide 497.
Erdmann (E.), Braunkohle 497.
Vignon (L.), Kohlenoxyd im Steinkohlengas 497.
Denayrouze (L.), Schwere K.-W.-Stoffe zur Beleuchtung 498.
Stiasny (E.), Leder 498.

Patente.

de Haën (E.), Chemische Fabrik „List" Wasserlösl. feste basische Acetate des Al etc. 498*.
Griese (R.), Im Magen ll. Doppelsalz aus 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure 498*.
Riedel (J. D.), Aktien-Gesellschaft Bromalkylate des Morphins 499*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Oxalkylsubstituierte Derivate von Xanthinbasen 499*.
Deutsche Kontinental-Gas-Gesellschaft, Abscheidung von Ammoniakwasser aus wasserhaltigem Steinkohlenteer 499*.
Roth (L.), Düngemittel mit Hilfe von Luftstickstoff 500*.
Krupp (F.), Akt.-Ges. Grusonwerk, Aufschließen von Phosphatmehl 500*.
Schröder (H.), Darst. von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelösl. Phosphatdüngers 500*.
Cassella (L.) & Co., Baumwolle direkt färbende diazotierbare Azofarbstoffe 501*. — o-Oxymonoazofarbstoffe 502*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, o-Oxymonoazofarbstoffe 501*. — Gelbe Monoazofarbstoffe 503*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Gelbe Wollfarbstoffe 502*. — Rote und gelbe Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers 502*.
Rohner (J.), Monoazofarbstoffe 503*.
Kalle & Co., Für den Wolldruck besonders geeignete primäre Disazofarbstoffe 504*.
Bibliographie 504.

Namenregister.

Abderhalden, E. 478.
Ackermann, D. 473. 477.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 502.
Allen, S. J. 434.
Alves, A. 480.
Argiris, A. 473.
Aschan, O. 461.
Barker, Th. V. 456.
Beadle, C. 497.
Bennett, C. T. 490.
Berger, H. 475.
Bergtheil, C. 487.
Berl, E. 492. 493.
Biltz, W. 444.
Bloxam, W. P. 487.
Bode, G. 495.
Börker, Th. 496.
Boes, J. 469. 479.
Borsche, W. 471.
Bragg, W. H. 438.
Brandel, I. W. 470.
Bremer, W. 487.
Bridel, M. 475.
Briggs, R. V. 487.
Cassella, L. & Co. 501.
Castelli, E. 443.
Charpy, G. 493.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 501. 503.
Colombano, A. 459. 473.
D'Ans, J. 442.
Darapsky, A. 452.
Decker, H. 460.
Denayrouze, L. 498.
Deutsche Kontinental-Gas-Gesellschaft 499.
von Diesbach, H. 454.
Ditmar, R. 493.
Dreaper, W. P. 497.
Duboux, M. 486.
Dutoit, P. 486.
Eder, J. M. 497.
Einhorn, A. 454.
Emde, H. 460.
Erdmann, E. 497.
Ernest, A. 475.
Euler, A. 474.
Euler, H. 474.
Eve, A. S. 438.
Falk, K. G. 439.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 499.
Fendler, G. 490.
Fichter, F. 450.
Frary, C. F. 485.
Führer, K. 447.
Gaunt, R. 487.
Gewin, J. W. A. 477.
Gottlob, K. O. 466. 467.
Granger, A. 493.
Griese, R. 498.
Grossmann, H. 454.
Grübler, M. 479.
Guggenheim, M. 450.
Guignard, L. 480.
Gustavson, G. 455.
Gutt, J. 455.
Haas, J. 494.
de Haën, E., Chemische Fabrik „List" 498.
Harries, C. 449.
Henrich, F. 458.
von Heygendorff 433.
von Hirsch, R. 486.
Hitchens, A. P. 477.
Hofmann, K. A. 459.
Holterman, J. W. 434
Houben, J. 447.
Jaeger, F. M. 444.
Jentzsch, F. 483.
Jordis, E. 445. 446.
Jost, B. 442.
Kalle & Co. 504.
Kampschulte, W. 439.
Kayser, E. 481.
Kleinschmitt, A. 473.
Kliegl, A. 468.
Koch, A. 480.
Koch, O. 460.
Kohn, S. 484.
Kollo, C. 489.
Konen, H. 488.
Konowalow, D. 439.
v. Kostanecki, St. 470.
Krafft, F. 451.
Kraus, E. H. 482.
Krüger, F. 433.
Krull, F. 480.
Krupp, F., Akt.-Ges. Grusonwerk 500.
Kühl, H. 491.
Kuhn, O. 490.
Kuttenkeuler, H. 479.
Lampe, V. 470.
Last 491.
de Launay, L. 483.
Léger, E. 469.
Lemoult, P. 443.
von Lippmann, E. O. 435. 474.
Litzendorff, J. 480. 484.
Lochmann, R. 485.
Lockyer, N. 440.
London, E. S. 478.
Lowry, T. M. 437.
Lüdy 466.
Lunge, G. 492. 493.
Lyons, A. B. 486.
Mailhe, A. 469.
Manchot, W. 439.
Marckwald, W. 441.
Martenson, J. 487.
Mather, T. 437.
Mc Lennan, J. C. 443.
Messel, R. 488.
Mieli, A. 435.
Miller, O. 453.
Mostowitsch, W. 494.
Moureu, Ch. 472.
Munroe, Ch. E. 481.
Okada, H. 496.
Orlow, N. A. 447.
Ostromisslensky, I. 456.
Ott, K. 459
Paschen, F. 438.
Pedersen, P. O. 435.
Pelet-Jolivet, L. 496.
Perotti, R. 481.
Pictet, A. 471.
Poda 433.
Portevin, A. 447.
Raschig, F. 493.
Reuning, E. 483.
Riedel, J. D., Aktien-Gesellschaft 499.
Rilliet, A. 471.
Ritter, É.-A. 483.
Rohner, J. 503.
Rosam, A. 487.
Rosenhaupt, W. 445.
Roser, F. 492.
Rossi, P. 482.
Roth, L. 500.
Roure-Bertrand Fils 464. 476.
Rupe, H. 465.
Sabatier, P. 469.
Samter, V. 492.
Schaal, R. 451
Schindelmeiser, I. 461. 465.
Schnegg, H. 495.
Schröder, H. 500.
Schuyten, M. C. 443.
Scott, I. D. 482.
Semmler, F. W. 462.
Serra, A. 482.
Singer, L. 492.
Smith, F. E. 436. 437.
Soddy, F. 436.
Soltsien, P. 486.
Stark, J. 435.
Stevens, H. P. 497.
Stiasny, E. 498.
Strutt, R. J. 442.
Thomas, F. 487.
Thomas, W. 458.
Titsingh, J. C. 471.
Tutton, A. E. H. 442.
Utz, F. 480.
Valenta, E. 497.
Valeur, A. 472.
Van Gulik, H. 484.
Vanino, L. 446.
Vansetti, B. L. 437.
Vignon, L. 497.
Vogel, O. 481.
Warburg, E. 437.
Wildt, W. 476.
Zeh, W. 442.
Zelinsky, N. 455.
Zielstorff 480.
Zimmermann, F. 444

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. **Nr. 5.** **5. Februar.**

Apparate.

Fritz Krüger, *Nutzbarmachung zerbrochener Glasgeräte.* Vf. schildert in eingehender Weise die nützliche Verwendung zerbrochener Glasgeräte. So benutzt er z. B. die aus gesprungenen Bechergläsern hergestellten *Glaszylinder* bei der Heißfiltration (besonders kolloidaler oder gelatinöser Flüssigkeiten), bei der Best. von Schmelzpunkten und bei der fraktionierten Dest., in den beiden letzten Fällen zur Abhaltung von seitlichem Luftzug. — Aus den Wandungen zerbrochener Rundkolben empfiehlt er, *Trockenschalen* auszusprengen, während man aus den Hälsen *Vorstöße*, besonders für Rückflußkühler, herstellen kann. — Zum Schluß beschreibt Vf. noch einen App., in dem man nach Belieben am Rückflußkühler kochen oder durch absteigenden Kühler abdestillieren kann, ohne große Änderungen am App. vornehmen zu müssen, und ohne dabei Verluste an Material zu befürchten. Bezüglich der Einzelheiten und zahlreichen Figuren sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 6—10. 1/1.) VOLLAND.

von Heygendorff, *Ersatz von Saugschlauch durch gewöhnlichen Gummischlauch.* Um gewöhnlichen Gummischlauch zu Filtrationen im Vakuum verwendbar zu machen, umwickelt man den Gummischlauch mit ausgeglühtem, dünnem Eisendraht in mäßig weiter Spirale. Hierzu zieht man den Schlauch auf eine dünne, mit W., Glycerin oder dünner Lauge angefeuchtete Glasröhre, wickelt die gewünschte Spirale auf und zieht die Glasröhre heraus. Oder man gebraucht eine Drehbank zum Aufwickeln. (Chem.-Ztg. **31**. 1198. 30/11. 1907.) BLOCH.

Schnellkocheinsatz. Derselbe besteht aus einem äußeren Ring, der Ringeinlage, die mit 12 im Kreise laufenden länglichen Schlitzen versehen ist, und dem mittleren Einsatzkonus, der ebenfalls eine Anzahl feiner Schlitze hat. Der App., dessen 3 Teile sich auseinander nehmen lassen, ist auf jedem Dreifuß anzubringen. Man läßt den Konus mit großer Flamme (Bunsen- oder Teclubrenner) rotglühend werden und bringt die Fl. zum Kochen. Alsdann regelt man die Flamme auf 5—6 cm Höhe, wobei man genügend Hitze zum Weiterkochen erhält. Ein Liter W. kocht mit dem Schnellkocheinsatz innerhalb 6,13 Min. — Will man den App. zum Aufschließen von Substanzen im Tiegel verwenden, so entferne man den Konus und lege das gebräuchliche Drahtdreieck auf den Ring. Der unter Musterschutz stehende App. ist von STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf zu beziehen. (Pharm. Zentralhalle **48**. 1076. 26/12. 1907.) VOLLAND.

Poda, *Ein Wasserthermostat für die Normaltemperatur von 15°.* Vf. hat ein *Wasserbad* konstruiert, bei welchem die Einstellung und Einhaltung der Temperatur von 15° automatisch erfolgt. Bezüglich der näheren Beschreibung des App., der aus einem Wasserbad, Rührwerk, einer automatischen Gasheizung und einstellbaren Kühlwasservorrichtung besteht, muß auf das Original (daselbst auch Fig.) verwiesen

werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2245—47. 27/12. [29/10.] 1907. Gras. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel.) VOLLAND.

J. W. Holterman, *Ein neuer Vakuumregulator*. Vf. beschreibt einen neuen Regulator, durch den die Druckschwankungen in der Wasserleitung zu einem Minimum reduziert werden. 9 Manometerröhren aus Glas (s. Fig. 10) sind in einem Schrank so aufgestellt, daß die eine mit der anderen durch kurze Kautschukschläuche verbunden ist. Ein 10., aber kürzeres Manometer, das um eine Achse gedreht werden kann, ist mit einem längeren Schlauch ebenfalls luftdicht mit der ersten Manometerreihe verbunden. An der anderen Seite dieses Manometers schließt sich eine kleine Waschflasche an, deren innere Röhre in eine sehr feine Spitze ausgezogen ist. Die zweite Röhre dieser Flasche wird mit etwas Watte versehen, um die eintretende Luft zu filtrieren. Die verschiedenen Manometer werden mit dem richtig bemessenen Quantum Wasser gefüllt und das Ganze mit der Destillierapparat und Luftpumpe verbindenden Leitung in Kommunikation gebracht. Beim Evakuieren kann bei jedem gewünschten Druck (durch die Füllung zu erreichen) Luft in den Regulator treten. Diese Luft, die durch die verschiedenen Manometerröhren ihren Weg nach der Luftpumpe suchen muß, dehnt sich hierbei so allmählich aus, daß ihr Zutritt fast keinen Einfluß auf den Minimaldruck ausübt. Man muß aber dafür sorgen, daß die Öffnung des Glasröhrchens die richtige Größe hat, damit die nötige Luftzufuhr regelmäßig stattfinden kann, d. h. eine Luftblase nach der anderen soll in möglichst kleinen Zeitabschnitten durch den App. gehen.

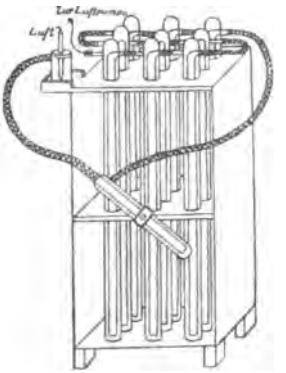


Fig. 10.

Durch wechselnden Atmosphärendruck hervorgerufene Schwankungen beseitigt der Regulator nicht, da die Manometer einen konstanten Widerstand bilden. Die Größe des Widerstandes muß daher stets in Einklang mit dem Luftdruck gebracht werden. Zu diesem Zwecke kann man das drehbare Manometer einschalten. Gibt man demselben einen bestimmten Stand zwischen der horizontalen und vertikalen Lage, so kann die Flüssigkeitshöhe nach Belieben geändert und dadurch bei jedem beliebigen Atmosphärendruck der gewünschte Druck ohne weiteres eingestellt werden. (Chem.-Ztg. **32**. 8. 1/1. Haarlem.) VOLLAND.

S. J. Allen, *Ein Nullinstrument zum Messen der Ionisation*. Der Vf. beschreibt eine Anordnung, mit deren Hilfe man das Quadrantelektrometer als Nullinstrument zur Messung der Ionisation von Gasen benutzen kann. Die zu untersuchende Ionisationskammer ist mit dem einen Quadrantenpaar verbunden, das andere ist durch einen Schlüssel geerdet und gleichzeitig mit einer zweiten Ionisationskammer verbunden, deren eine Platte eine gleichmäßige Schicht von Uranoxyd enthält. Über derselben ist eine Metallplatte gleitend beweglich, deren Verschiebung an einer Skala abgelesen werden kann. Zur Messung wird die Erdverb. gelöst und diese Schutzplatte so weit verschoben, daß das Elektrometer in Nullstellung kommt. Dann ist die zu messende Leitfähigkeit gleich der in der Vergleichskammer vorhandenen, die ihrerseits aus der Oberflächengröße des freigelegten Uranoxyds berechnet werden kann. Die Methode hat sich als bequem und genau bewährt. (Philos. Magazine [6] **14**. 712—23. Dez. [Juni] 1907. University of Cincinnati.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Chemisches und Physikalisches aus Platon.* Vf. bringt eine Zusammenstellung der Anschauungen PLATONs über Chemie und Physik. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 513—44. 20/12. 1907.) POSNER.

Aldo Mieli, *Über die Verwandelbarkeit der Elemente und eine neue Definition des Elements.* Die bekannten Arbeiten von RAMSAY und RAMSAY und CAMERON werden rekapituliert. Daran schließt der Vf. Spekulationen über die Umwandlungen in einfachen Systemen, wobei der Betrachtung die Terminologie der Phasenregel zugrunde gelegt wird. *Elemente* nennt der Vf. eine Gruppe von Substanzen, mit denen man die Zus. eines beliebigen Teiles des Systems unter irgend welchen physikalischen Bedingungen ausdrücken kann. Dabei variiert der Begriff des Elements mit den physikalischen Bedingungen; betrachtet man die Gleichgewichte des W., so ist je nach den Bedingungen das W. selbst als Element zu betrachten oder der Wasserstoff und der Sauerstoff. Bis auf Systeme, in denen radioaktive Stoffe vorhanden sind, führt die Betrachtung des Vfs. zu dem gewöhnlichen System der Elemente. Betrachtet man all die unendlichen, möglichen physikalischen Bedingungen, so würde man schließlich auf ein einziges Element geführt werden. Die Eigenschaften dieses Urelements würden ausschließlich durch die physikalischen Bedingungen bestimmt sein. Unter physikalischen Bedingungen versteht der Vf. außer Druck, Temperatur, Aggregatzustand etc. auch Gegenwart oder Berührung mit anderen Körpern. (Riv. Scientif. Industr. **39**. 133—37. 31/10. 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. O. Pedersen, *Über die Messung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten durch Erzeugung von Wellen in Flüssigkeitsstrahlen.* Nach Lord RAYLEIGHs Theorie kann man durch Erzeugung von stehenden Wellen in Flüssigkeitsstrahlen die Oberflächenspannung der betreffenden Fl. bestimmen. Zur Ausführung dieser theoretisch sehr wichtigen Unters. sind jedoch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden, was dem Vf. auf sinnreiche Weise gelingt. Die Einzelheiten der apparativen Anordnung sind aus dem vorliegenden Auszug nicht zu ersehen. Die Wellenlänge im Strahl wurde durch photographische Aufnahme mittels parallelen Lichtes gemessen. Auf diese Weise wurde die Oberflächenspannung von *Wasser* zu 74,30 dynen/cm, für *Toluol* zu 28,76 und für *Anilin* zu 43,00 dynen/cm bei 15° gefunden. Außerdem wurden noch die Spannungen für eine Reihe von wss. Lsgg. von *Ammoniak*, *Kupfersulfat*, *Schwefelsäure* und *Alkohol* gemessen. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 26—27. 9/12. [27/6.*] 1907. Kopenhagen.) SACKUR.

J. Stark, *Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und positiven Elektrizität.* Gilt die PLANCKsche Beziehung: die auf die Translationsgeschwindigkeit 0 bezogene M. eines Körpers ist gleich seiner inneren Energie dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit, so folgt aus experimentellen Bestst., daß die M. des ruhenden negativen Elektrons $5{,}65 \times 10^{-28}$ Gramm ist, die an dasselbe geknüpfte Energie (das Elementarquantum der Energie) $5{,}08 \times 10^{-7}$ erg. Diese Größe ist unteilbar und unveränderlich. Die kleinstmögliche *Wellenlänge der Röntgenstrahlen* bei gewöhnlichen Spannungen ist 6×10^{-9} cm; die Wellenlänge der γ-Strahlen ist nicht kleiner als 4×10^{-10} cm. Als Elementarquantum der Zeit berechnet sich $1{,}3 \times 10^{-20}$ sec. (Eigenperiode des ruhenden Elektrons). Der Vf. denkt sich aus negativen Elektronen einen Kreisring von bestimmten Eigenschaften aufgebaut, der die Eigenschaften der positiven Elektrizität besitzt, ebenso

ein Modell von den Eigenschaften eines elektrisch neutralen Individuums. Aus Vielfachen des positiven Individuums und neutralisierender negativer Elektronen könnten die chemischen Elemente aufgebaut sein.

Die *innere Energie eines Atoms* vom At.-Gew. a ist $a \times 1{,}08 \times 10^{-3}$ erg., ein großer Betrag, der es plausibel macht, daß beim Zerfall chemischer Atome riesige Energiemengen frei werden, wie bei der Disgregation der radioaktiven Elemente! Diese Entbindung von Energie bei den radioaktiven Prozessen hat zur Folge, daß bei ihnen das Gesetz von der Erhaltung der M. keine Gültigkeit mehr hat. Wenn der Aufbau der Elemente aus einem Vielfachen des positiven Individuums Energie konsumiert, können die At.-Geww., namentlich die höheren, nicht ganze Vielfache einer Einheit sein. Aus dem Elementarquantum der Zeit, der Energie u. der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektronen kann man die Grundeinheiten der Zeit, der M. und der Länge ableiten, die wirklich absolut wären, die der Vf. aber zum Unterschied von den gebräuchlichen „absoluten Einheiten" die *atomistischen Einheiten* nennt. (Physikal. Ztschr. 8. 881—84. 1/12. [26/10.] 1907. Greifswald.) W. A. Roth-Greifswald.

R. von Hirsch und **F. Soddy**, *Ein von Aluminiumelektroden erzeugtes Gas.* Hirsch hat gefunden, daß in Entladungsröhren, die mit einem reinen Gase gefüllt sind, zwischen dem Entladungspotential V und dem Gasdruck p die Beziehung $p^2 V =$ konst. gilt. Der Zahlenwert der Konstanten nimmt mit dem Molekulargewicht des Gases ab (Physikal. Ztschr. 8. 461; C. 1907. II. 662). Für gemischte Gase gilt dies Gesetz nicht, ebensowenig für reine Gase bei Anwendung von Aluminiumkathoden. Offenbar wird von diesen ein Gas abgegeben, welches sich mit dem in der Röhre ursprünglich vorhandenen Gas vermischt. Nach längerem Auspumpen erhält man jedoch wieder einen konstanten Wert, der mit keinem der für bekannte Gase geltenden Werte identisch ist. Er beträgt den 4. Teil des Wertes für Wasserstoff. Die chemische Analyse versagt infolge der Kleinheit der zur Verfügung stehenden Gasmenge, ebensowenig konnten spektroskopisch neue Linien nachgewiesen werden. Von Calcium wird es vollständig absorbiert, enthält also keines der indifferenten Gase. Eigentümlicherweise ergab sich, daß das Gas nur von solchen Röhren abgegeben wurde, die in Deutschland fabriziert worden waren, während die englischen sich normal verhielten. Sein Ursprung konnte daher nur in dem bei jenen verwendeten Aluminium gesucht werden; tatsächlich wurde das neue Gas auch in englischen Röhren erhalten, in welche deutsche Aluminiumelektroden eingesetzt worden waren. Das deutsche Aluminium enthält daher eine Verunreinigung, die in Natrium zu bestehen scheint, da eine englische Elektrode, mit Natrium oberflächlich legiert, sich wie eine deutsche verhält. Wahrscheinlich vers. das Natrium geringe Quantitäten Wasserdampf und erzeugt eine neue Modifikation des Wasserstoffs, die sich möglicherweise zu diesem verhält wie Ozon zu Sauerstoff. (Philos. Magazine [6] 14. 779—85. Dez. 1907. Phys.-chem. Lab. University. Glasgow.) Sackur.

F. E. Smith, *Über das Normal-Weston-Cadmiumelement.* Man findet in der Literatur die Angabe, daß die elektromotorische Kraft des Westonelements je nach der Herstellungsweise des depolarisierenden *Mercurosulfats* um 2 Millivolt schwanken kann. Der Vf. stellt dieses Salz dar auf elektrolytischem Wege, durch Fällen von Mercuronitrat mit Schwefelsäure, durch Umkrystallisieren und durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Hg. Falls man stets den Eintritt von Hydrolyse durch dauernde Einwirkung verd. H_2SO_4 oder gesättigter Cadmiumsulfatlösung verhütet, schwanken die Werte für die EMK. um nicht mehr als 2 Hunderttausendstel Volt um den Mittelwert 1,018 30 Volt. Auch die Krystallgröße des Mercurosulfats

ist ohne Einfluß, falls sie zwischen 5 und 30 μ schwankt. Die Zellen sind sehr lange haltbar und erholen sich nach Kurzschluß rasch. Der Temperaturkoeffizient wird durch die Gleichung: $E_t = E_{17} - 3{,}45 \cdot 10^{-5}\,(t-17) - 0{,}066 \cdot 10^{-5}\,(t-17)^2$ übereinstimmend mit der von der Reichsanstalt gegebenen Formel dargestellt. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 75—76. 9/12. [21/11.*] 1907. National Physical Institute.) SACKUR.

F. E. Smith, T. Mather und **T. M. Lowry**, *Das Silbervoltameter*. Falls man mehrfach umkrystallisiertes Silbernitrat und eine große Quantität Silberlsg. benutzt, so erhält man mit den von den verschiedenen Forschern angegebenen Formen des Voltameters sehr gut übereinstimmende Zahlen für das elektrochemische Äquivalent des Silbers, nämlich 1,118 27 mg pro Coulomb. Die Stromstärke wurde mit Hilfe der AYRTON-JONESschen Ampèrewage bestimmt (cf. S. 324). Der Fehler beträgt nicht mehr als 1 oder 2 Teile auf 100 000. Bei höherer Temperatur ist der Nd. etwas schwerer. Enthält die Lsg. Oxyd, Carbonat, Chlorid, Nitrit oder Hyponitrit, so wird das Äquivalent zu hoch gefunden, enthält sie freie S., so fällt es zu niedrig aus. Die zuerst genannten Verunreinigungen sind in W. unl., aber löslich in Silbernitratlsg. Sie fallen an der Kathode aus, wenn die Lsg. dort an Silbernitrat verarmt. Silberchlorat u. -perchlorat geben ebenfalls gute Ndd., doch ist das Arbeiten mit ihnen unbequemer als mit dem Nitrat. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 77—79. 9/12. [21/11.*] 1907. National Physical Inst.) SACKUR.

B. L. Vanzetti, *Diffusion von Elektrolyten in wässerigen Lösungen und in Gelatine* (cf. BRUNI u. VANZETTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 705; C. **1907**. I. 604). Nur wenige Salzpaare eignen sich zur Fortsetzung der Verss. Der Vf. arbeitet mit *Natriumplatinchlorid und Alkalichloriden* (NH_4, K, Rb, Cs, bei denen die Beweglichkeit mit dem At.-Gew. ein wenig wächst, die Löslichkeit der Platinchloride aber abnimmt). In einem horizontalen Glasrohr befindet sich ein 10 cm langer Pfropf von 8%iger Gelatine, auf dessen beiden Seiten die 4-n. KCl-, bezw. NH_4Cl-Lsg. und die $^1/_2$-n. Na_2PtCl_6-Lsg. Die Ndd. der Chlorplatinate bilden sich trotz der verschiedenen Gewichte der Kationen an fast derselben Stelle, weil ihre Beweglichkeiten fast die gleichen sind. Das gleiche gilt für 1-n. Lsgg. von RbCl und CsCl, wo die At.-Geww. der Kationen ebenfalls erheblich verschieden sind. Also nicht das BUNSENsche Gesetz, sondern allein die *Beweglichkeit der Ionen* regelt die Diffusion von Salzen in wss. oder in gelatinierten Lsgg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 655—57. Mailand. Lab. f. organ. Chem. der Landwirtschaftl. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Warburg, *Einige Bemerkungen über photochemische Wirkung*. Der Vf. nennt photochemische Wrkgg. erster Art solche, die eine Abnahme der freien Energie hervorbringen (z. B. Wrkg. des Lichts auf Chlorknallgas), zweiter Art solche, die eine Vermehrung der freien Energie bewirken (z. B. Ozonisierung des Sauerstoffs). Die Strahlung unterliegt in bezug auf die Verwandelbarkeit in mechanische Arbeit denselben Gesetzen wie die Wärme. Das Gesetz, daß die photochemische Wrkg. nur von der Energie der auffallenden Strahlung abhängen soll, kann für photochemische Wrkgg. zweiter Art nicht streng richtig sein. Da die Temperatur der Strahlung bei photochemischen Wrkgg. im allgemeinen sehr groß ist gegenüber der Temperatur des Empfängers (beide absolut gerechnet), so ist der in mechanische Arbeit verwandelbare Bruchteil meist nahezu 1; z. B. bei Sonnenstrahlung 0,96, bei einer Schwächung auf $^1/_{100\,000}$ noch ca. 0,8. Es ist daher nicht auffallend, daß z. B. die Kohlensäureassimilation noch unter sehr schwacher Beleuchtung stattfindet. Damit die Strahlung eines schwarzen Körpers in einen durch Temperaturerhöhung disso-

zierbaren Körper K eine photochemische Wrkg. zweiter Art hervorbringt, muß 1. die Strahlung von dem Körper K teilweise absorbiert werden, 2. die Strahlung von dem schwarzen Körper bei einer Temperatur ausgesendet werden, bei der K bereits merklich zersetzt ist. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **5**. 753—57. 30/12. [13/12*.] 1907. Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Paschen, *Über reine Temperaturstrahlung. Bemerkung zu der Notiz des Herrn Fredenhagen.* (Cf. Physikal. Ztschr. **8**. 679; C. **1907**. II. 1579.) FREDENHAGEN nimmt, wenn sich in einer Kohlensäureatmosphäre Temperaturdifferenzen von 120 oder 500° vorfinden, chemische Rkk. an; solche sind aber niemals beobachtet. Der Vf. gibt daher von FREDENHAGENs Behauptungen nichts zu, sondern erwartet deren Beweise. Nach FREDENHAGEN müßte die Stärke der Emission von der Temperatur in der Grenzschicht abhängen, nicht von der Dicke der temperierten Gasschicht! Wenn die Geschwindigkeit der Moleküle bei konstanter Temperatur (nach der kinetischen Gastheorie) verschieden sind, müßten sich nach FREDENHAGEN auch in gleichmäßig temperierten Gasen von mittlerer Temperatur chemische Prozesse abspielen. FREDENHAGEN müßte beweisen, daß die Emission einer Kohlensäuremenge verschwindet, wenn sie höhere Temperatur, aber keine Temperaturdifferenz besitzt. (Physikal. Ztschr. **8**. 907. 1/12. [15/10.] 1907.) W. A. ROTH-Greifsw.

A. S. Eve, *Über den Betrag von Radiumemanation in der Atmosphäre in der Nähe der Erdoberfläche.* ELSTER und GEITEL haben zuerst gefunden, daß ein negativ geladener Draht in der Luft radioaktiv wird, und haben diese Erscheinung durch die B. des aktiven Beschlags aus der in der Luft enthaltenen Radiumemanation erklärt. Zur Messung des Gehalts der Atmosphäre an Emanation benutzt der Vf. eine Beobachtung von RUTHERFORD, daß nämlich die Emanation beim Überleiten über Cocosnußkohle von dieser fest gehalten wird. Bei großer Strömungsgeschwindigkeit ist diese Absorption allerdings nicht vollständig; durch Vergleichsversuche mit der von einer bekannten Ra-Lsg. abgegebenen Emanation aber konnte die im Kubikmeter Luft enthaltene Emanation berechnet werden. Beim Erhitzen der Kohle wird die Emanation vollständig abgegeben u. kann dann in der üblichen Weise in ein Elektroskop eingeführt werden. Auf diese Weise wurde gefunden, daß im Kubikmeter Luft in der Nähe von Montreal im Mittel so viel Emanation enthalten ist, wie einer Menge von $80 \cdot 10^{-15}$ g Radium entspricht. Die Einzelwerte schwanken nicht unerheblich, sind aber von der gleichen Größenordnung u. wahrscheinlich durch die bei den Einzelversuchen verschiedenen meteorologischen Verhältnisse beeinflußt. (Philos. Magazine [6] **14**. 724—33. Dez. [Aug.] 1907. MC GILL University. Montreal.) SACKUR.

W. H. Bragg, *Über die Zerstreuung der α-Strahlen. Bemerkung zu der Arbeit von Frl. L. Meitner.* (Cf. Physikal. Ztschr. **8**. 489; C. **1907**. II. 1379). Eine geringe Zerstreuung der α-Teilchen ist sicher vorhanden; sie kann aber nicht den von Frau CURIE beobachteten Effekt erklären, daß die Ionisation der Luft hinter zwei von α-Strahlen durchdrungenen Metallplatten von der Reihenfolge der Platten abhängt. Vielmehr hängt die hemmende Kraft der Bleche von der Reihenfolge ab, und läßt sich der CURIEsche Effekt auf Grund dieser Annahme quantitativ darstellen. (Physikal. Ztschr. **8**. 886—87. 1/12. [16/9.] 1907. Adelaide [Südaustralien.] Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Konen, *Notiz über die Fluorescenzfarben des Glases unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen.* (Cf. S. 94, 95.) Der Vf. hat ähnliche Verss. angestellt wie GEHRCKE u. REICHENHEIM u. GOLDSTEIN. Unter Anwendung von CaO-Kathoden

hat der Vf. die rote und blaue Fluorescenz schon bei 220 und 440 Volt erhalten. Sie tritt auch in Heliumröhren auf, die keinen spektroskopisch nachweisbaren Sauerstoffgehalt haben. Wer der Träger der roten und blauen Fluorescenz ist, ist schwer nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **5**. 774. 30/12. [13/12.*] 1907.)

W. A. Roth-Greifswald.

K. George Falk, *Die Entzündungstemperatur von Gasgemischen.* (Fortsetzung von Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1517; C. **1906**. II. 1803.) Die Unters. wird auf Mischungen von *Kohlenoxyd mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd* ausgedehnt. Für reine H_2-O_2-Mischungen war die niedrigste Entflammungstemperatur für ein Gemisch $H_2 + O_2$ bei 787° (abs.) gefunden worden, für Kohlenoxyd-Sauerstoffmischungen liegt sie bei 874° (abs.) u. die Zusammensetzung $2CO + O_2$. Der Zusatz eines indifferenten Gases (Stickstoff) erhöht die Entflammungstemperatur, u. zwar für *Wasserstoff-Sauerstoffgemische* gemäß der Gleichung:

$$T = T' + 30\ n$$

$$\left(n = \frac{\text{Vol. des } N_2}{\text{Vol. des jeweilig in kleinerer Menge vorhandenen Gases } H_2 \text{ oder } O_2}\right)$$

und für Kohlenoxyd-Sauerstoffmischungen nach der Gleichung:

$$T = T' + 80\ n' \left(n' = \frac{\text{Vol. des } N_2}{\text{Vol. des CO}}\right).$$

Gemische von H_2 und N_2, N_2 und O_2, CO und H_2 geben nicht die leiseste Andeutung einer zwischen diesen Gasen stattfindenden Rk. Aus der Zus. des Gemisches, welches die niedrigste Entflammungstemperatur besitzt, kann die Ordnung der zur Explosion führenden Rk. berechnet werden. Auf diese Weise ergab sich, daß die Rk. zwischen H_2 und O_2 bimolekular, zwischen CO und O_2 trimolekular verläuft.

Ferner wurde der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet, und zwar für $H_2 + O_2$ zu 1,31 bei 800° und 1,13 bei 900°, für $CO + O_2$ zu 1,24 bei 900° und 1,14 bei 1000° (für je 10°). Die Rk. zwischen H_2 und O_2 bei einem Überschuß von H_2 und zwischen CO und O_2 bei einem Überschuß von CO scheint nicht den einfachen Gesetzen der chemischen Kinetik zu gehorchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1536—57. Nov. [Juli] 1907; Ann. der Physik [4] **24**. 450—82. 26/11. 1907. New-York. Columbia University.) Sackur.

D. Konowalow, *Über katalytische Wirkungen der Säuren.* (Journ. de Chim. physique **5**. 445—62. — C. **1908**. I. 98.) Bloch.

Anorganische Chemie.

W. Manchot u. **W. Kampschulte**, *Über die sauren Eigenschaften des Ozons.* Bei Verss. über die Wrkg. von Metalloxyden bei der Rk. zwischen O_2 und metallischem Ag (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2894; C. **1907**. II. 578) machten die Vff. Beobachtungen, welche, im Einklang mit der von Baeyer und Villiger (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3038; C. **1902**. I. 997) ausgesprochenen Vermutung, auf *saure Eigenschaften des Ozons* hindeuten. — Leitet man O_2 in fl. *Ammoniak*, welches durch festes CO_2 + Aceton gekühlt wird, so tritt intensive Orangerotfärbung ein; die Färbung verschwindet indessen bereits bei einer Temperatur, wo das NH_3 noch fl. ist. Beim Eintragen des farbigen wie auch des schon entfärbten NH_3 in abgekühlte Titanschwefelsäure läßt sich leicht H_2O_2 nachweisen. Die B. dicker Nebel aus O_2 und NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur soll, nach früheren

Autoren, auf momentaner B. von Ammoniumnitrat und -nitrit beruhen; es konnte indessen mittels $FeSO_4$ kein Stickoxyd nachgewiesen werden. — Nebel bildet das O_3 auch mit organischen Basen, wie Methylamin, Piperidin, Anilin etc.; mit stärkeren intensiver, mit schwächeren weniger stark. Auch bei einigen nicht basischen organischen Stoffen tritt Nebelbildung auf, wenn auch weniger deutlich.

Der erwähnte Nachweis von H_2O_2 gelingt nur schwierig, wenn man statt NH_3 NaOH verwendet, leicht dagegen bei Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxyd. Die Beständigkeit der *Ozonverbb.* in *der Alkalireihe* nimmt ab mit fallendem Atomgewichte; Li gibt auch bei Kühlung mit dem CO_2-Gemisch keinerlei Färbung. Das Derivat des NaOH entfärbt sich beim Erhitzen in einem Strom von 8—9%igem Ozon bei ca. 90°; das des KOH bei ca. 110°; des RbOH bei ca. 140°; bei CsOH fällt die Färbung bei 140° stark ab, ist bei 160° sehr schwach, doch auch nach dem Schmelzen, bis gegen 220°, noch wahrnehmbar. Beim Abkühlen unterhalb der genannten Temperaturen tritt die Färbung sofort wieder auf. — Während des Erhitzens im O_3-Strom entwickelt das geschmolzene Alkali Gas; es lagert fortgesetzt Ozon an und spaltet O wieder ab. Bei LiOH geschieht dies bereits bei Zimmertemperatur. — Das gleiche Verhalten zeigen MgO, CaO, SrO und BaO. 8%iges Ozon, bei Zimmertemperatur durch eine ca. 30 cm lange Schicht dieser Oxyde geleitet, wird vollständig zerstört. Daß derselbe Rk.-Verlauf wie bei den Alkalihydroxyden stattfindet, zeigt sich beim Abkühlen mit CO_2 + Aceton; hierbei wird BaO gelblich; schwächer ist die Farbe bei CaO, nicht mehr wahrnehmbar bei MgO. Auch bei den *Erdalkalien* sinkt die Beständigkeit der *Ozonverbb.* mit fallendem Atomgewicht. — Die Bindung des O_3 ist von Wärmeentw. begleitet.

W. wirkt nicht nur zers. auf die O_3-Verbb., sondern wirkt auch ihrer B. entgegen. Laugen zers. das O_3 bei weitem nicht so stark, wie nach ihrem Alkaligehalt zu erwarten wäre. Die Ursache liegt darin, daß das O_3 sich mit dem undissozlierten Alkalihydroxyd verbindet, dessen Menge in der Lauge durch elektrolytische Dissoziation, bezw. durch Hydratbildung vermindert ist. Krystallisiertes $Ba(OH)_2$ zerstört erheblich weniger O_3 als stark entwässertes BaO. — Dieser Einfluß der Feuchtigkeit erschwert die Ermittlung der Zus. der Ozonverbb. Die Menge des gebundenen O_3 scheint größer zu sein, als einem O_3 auf 2 Atome Metall entspricht. — Eine Identität des O_3-Derivats des Rb mit Rb-Dioxyd, wie sie von BAEYER und VILLIGER vermutet wird, dürfte nicht vorhanden sein, da das Dioxyd bei 500° unzers. schm., während das O_3-Derivat oberhalb 140° vollständig zers. ist. — Auf den sauren Charakter des O_3 weisen noch folgende Beobachtungen hin. Starkes Ozon raucht an feuchter Luft; blaues Lackmuspapier wird schwach, aber sehr deutlich gerötet, auch andere Indicatoren, wie Methylorange, Dimethylorange etc. zeigen saure Rk. an. Ferner konnte festgestellt werden, daß, entgegen Beobachtungen von anderer Seite, durch Ozon das W. leitend wird für den elektrischen Strom. — Die sauren Eigenschaften des Ozons kommen wohl zum Teil einem Zersetzungsprod. zu, d. h. einer Substanz, welche zum Ozon nicht mehr in der einfachen Beziehung eines Hydrats steht, sondern Zersetzungsprod. eines solchen zu sein scheint. Die wss. Lsg. des Ozons behält noch schwach saure Rk. u. schwach oxydierende Eigenschaften, wenn O_3 nicht mehr nachweisbar ist. Ähnlich dürfte es sich mit der in den NH_3-Nebeln enthaltenen Substanz verhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4984—90. 28/12. [7/12.] 1907. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Norman Lockyer, *Über die Anwesenheit von Schwefel in einigen der heißeren Sterne.* In den Spektren einiger heißen Sterne wurde eine Linie λ 4815,7 neu gefunden, die nahe einer sehr starken Linie des Schwefels zu liegen schien. Deshalb wurden sorgfältige Neubestimmungen des Schwefelspektrums sowohl in der Vakuumröhre wie im Funken vorgenommen. Es zeigte sich, daß fast in allen Fällen die

Linien der Vakuumröhre um 0,5 ANGSTRÖM-Einheiten niedriger sind als die des Funkens. Ferner ergab sich, daß viele der heißen Sterne z. B. der Sirius, Linien des Schwefelspektrums geben. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 50—56. 9/12. [20/6.*] 1907.) SACKUR.

W. Marckwald, *Über das Atomgewicht des Tellurs*. Vf. bespricht zunächst die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Veröffentlichungen über das Atomgewicht des *Tellurs*, für die im einzelnen auf das Original verwiesen sei. Er hält es für fraglich, ob die Reduktion von TeO_2, die verschiedentlich angewendet wurde, auf trockenem Wege vollständig gelingt, und ob die Okklusion von H völlig zu vermeiden ist; er weist ferner darauf hin, daß das bei der Reduktion gebildete W. leider niemals gewogen wurde. Das basische Tellurnitrat gibt als Ausgangsmaterial u. a. deshalb zu Bedenken Anlaß, weil es sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist, so daß es von der salpetersauren Mutterlauge nur durch absol. A. befreit werden kann. — Den Anstoß zu vorliegender Arbeit gab die MENDELEJEWsche Hypothese, daß das Tellur vielleicht von einem Element mit höherem Atomgewicht begleitet sei, für die BRAUNER experimentell Anhaltspunkte gefunden zu haben glaubte. Vf. zerlegte ca. 15 *g Tellursäure* durch eine im großen Maßstabe durchgeführte fraktionierte Krystallisation nach dem Kolonnensystem in 20 Fraktionen, fand aber zwischen der ersten u. der letzten nicht den mindesten Unterschied. Mit Berücksichtigung ähnlicher, ebenfalls negativer, früherer (vgl. NORRIS etc., Amer. Chem. Journ. **23**. 105; C. **1900**. I. 711) Verss. mit Kaliumtellurbromid und anderer Verss., das Te zu zerlegen, ist dessen **Einheitlichkeit nicht mehr zu bezweifeln**.

Zur Atomgewichtsbest. benutzte Vf. die durch die angegebenen Versuche in großer Menge erhaltene reine Tellursäure, von der früher schon STAUDENMEYER (Ztschr. f. anorg. Ch. **10**. 189), der nach dieser Methode Te = 127,16 erhalten hatte, und andere ausgegangen waren. Zur Darst. wurden $1^1/_4$ kg Rohtellur in TeO_2 verwandelt, von den Beimengungen grob befreit, das Dioxyd sodann nach STAUDENMAYER durch Chromsäure zu Tellursäure oxydiert, diese durch einen weitgehenden Krystallisationsprozeß gereinigt und zuletzt sehr sorgfältig getrocknet. Das Atomgewicht wurde nach der Gleichung: $H_2TeO_4 = TeO_3 + O + 3H_2O$ bestimmt. Als Erhitzungsgefäß diente eines der birnenförmigen Platingefäße von HINRICHSEN (Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 311; C. **1902**. I. 172), als Gegengewicht ein zweites von genau gleicher Form und Schwere. Das Erhitzen wurde in einem elektrischen Widerstandsofen vorgenommen, die Temperatur am Boden des Gefäßes durch ein LE CHATELIER-Element mittels eines Millivoltmeters gemessen; sie war erheblich niedriger als in den oberen Teilen des Gefäßes, was zur Verhütung der Verflüchtigung von TeO_3 wichtig war. Die Temperatur wurde in den ersten 2 Stdn. langsam von 100—160° gesteigert, im Verlaufe weiterer 2 Stdn. auf 650°. Der Rückstand erschien dann stets rein weiß; eine geringe Beimengung von TeO_3 hätte eine gelbe Färbung veranlaßt. Bei dem Vers. Nr. 4 (s. u.) wurde viel schneller erhitzt, um festzustellen, ob sich das Endresultat dann dem STAUDENMEYERschen mehr nähere; das Gegenteil war der Fall; bei Ermittlung des Endresultates wurde dieser als bewußt unrichtig ausgeschieden. — Da STAUDENMAYER in enghalsigen, durch Asbest locker verstopften Glasfläschchen erhitzte u. den O nachher durch Luft nicht verdrängte, mußte er das Gewicht des Rückstandes nicht unerheblich zu hoch finden; dies konnte hier durch Abheben des Deckels nach dem Erhitzen vermieden werden. Es wurde festgestellt, daß sich Tellursäure mit den Wasserdämpfen oder Telluroxyd mit dem O nicht verflüchtigt. Die Verss. wurden mit verschiedenen Fraktionen angestellt, die Berechnung erfolgte unter Einsetzung von O = 16 u. H = 1,008 u. ergab 1. 126,93, 2. 126,84, 3. 126,80, 4. 126,65, 5. 126,80, 6. 126,94; im Mittel wurde unter Ausscheidung von 4. das **Atomgewicht von Te = 126,85 ± 0,02** (wahr-

scheinlicher Fehler), also niedriger als Jod (= 126,97) gefunden. Es ist unwahrscheinlich, daß die angewandte Methode mit erheblichen Fehlerquellen belastet ist.

Am Schluß seiner Ausführungen weist Vf. darauf hin, daß auch frühere Bestst. (STAUDENMAYER, s. o.; HEBERLEIN, Inaug.-Dissert., Basel 1898) ein nicht weit von dem gefundenen entferntes Atomgewicht ergeben haben. Auch andere Tatsachen (vergl. STEINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 570; C. **1901**. I. 828; BRAUNER, Monatshefte f. Chemie **11**. 526; **12**. 29; GOOCH und PETERS, Ztschr. f. anorg. Ch. **21**. 405; C. **99**. II. 790. 885) aus der Chemie des Te scheinen den niedrigeren Atomgewichtswert zu bestätigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4730—38. 7/12. [25/11.*] 1907. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

A. E. H. Tutton, *Die Beziehung zwischen Thallium und den Alkalimetallen.* (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 113—43. — C. **1907**. II. 1307.) ETZOLD.

J. D'Ans und **W. Zeh**, *Über Rubidiumcalciumsulfate.* (Vgl. D'ANS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 192; C. **1907**. I. 611.) Die Vff. haben den Rubidiumsyngenit und das Dicalciumsalz herstellen können. — Zur Darstellung des *Rubidiumsyngenits*, $Rb_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, bringt man in eine 30%ige Rb_2SO_4-Lsg. fein verteilten Gips und läßt in der Kälte stehen, befördert eventuell die B. durch Impfen mit analogem K- oder NH_4-Salz, saugt ab, wenn die mkr. Prüfung das Salz als rein erkennen läßt, und wäscht mit etwa 50%ig. A., dann noch mit A. und Ä. Lange Nadeln mit geraden Endigungen, dürfte isomorph dem K- und NH_4-Syngenit sein. — Beim Kochen der 30%ig. oder auch etwas verdünnteren Rb_2SO_4-Lsgg. mit Gips entsteht sehr leicht das wasserfreie *Rubidiumdicalciumsulfat*, $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$. Krystallform ähnlich der des Ammoniumdicalciumsulfats (Pentagondodekaeder?). Diesem Körper kommt im Temperaturkonzentrationsdiagramm ein außerordentlich ausgedehntes Existenzfeld zu, da der Syngenit in einer gesättigten Rb_2SO_4-Lsg. schon bei etwa 40° unter Abspaltung von H_2O und Rb_2SO_4 in Dicalciumsalz übergeht.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß in der Reihe K, NH_4, Rb das Dicalciumsalz ein immer größeres, das Pentassalz ein immer kleineres Existenzgebiet einnimmt (vom K konnte das Dicalciumsalz, vom Rb das Pentassalz noch nicht dargestellt werden). Das NH_4 nimmt bei dieser Doppelsalzbildung anscheinend eine Mittelstellung zwischen K und Rb ein, während es nach den krystallographischen Eigenschaften seiner Salze und Doppelsalze zwischen Rb und Cs zu stehen kommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4912—14. 28/12. [3/12.] 1907. Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) BLOCH.

B. J. Strutt, *Bemerkung über das gemeinsame Vorkommen von Helium und Thorium in Mineralien.* BOLTWOOD nimmt an (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **23**. 77; C. **1907**. I. 1097), daß das Helium der radioaktiven Mineralien der Umwandlung der Uran-Radiumreihe entstammt. Mit dieser Ansicht ist die Analyse eines Minerals unvereinbar, in dem JULIUS THOMSEN 1898 27 ccm Helium im kg gefunden hat. Der Vf. weist nach, daß in demselben nicht mehr Radium enthalten ist als in den übrigen Gesteinen, und keineswegs genug, um die Menge des He zu erklären. Dagegen gab eine Lsg. des Minerals beträchtliche Mengen von Thoriumemanation ab. Allerdings kann man aus der Menge der Thoriumemanation keinen quantitativen Rückschluß auf die Menge des vorhandenen Thoriums ziehen, doch trägt der Vf. kein Bedenken, einen genetischen Zusammenhang zwischen dem Thorium- und dem Heliumgehalt anzunehmen. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 56—57. 9/12. [7/11.*] 1907.) SACKUR.

B. Jost, *Vorsicht beim Aufbewahren von Radiumsalz. Radiumbromid* wurde

in Mengen von 5—10 mg in Hartgummikapseln mit Glimmerverschluß längere Jahre aufbewahrt. Beim Öffnen der Kapseln zeigte sich, daß das Hartgummi an allen Stellen, wo es mit dem $RaBr_2$ in Berührung gewesen war, eine unendliche Zahl von feinen Rissen bekommen hatte, und der Inhalt der Kapseln hatte jedesmal 1—1,2 mg scheinbar verloren. Der Rest hatte sich entweder in den feinen Spalten festgesetzt oder sich vielleicht teilweise mit dem Hartgummi verbunden, da er auch durch Auskochen nicht ganz herauszubringen war. Die ausgekochten Kapseln blieben in einem dem Verlust entsprechenden Grade aktiv und verursachten noch immer ein starkes Aufleuchten des Fluorescenzschirmes. Hartgummi ist daher zur Aufbewahrung stärkerer Radiumpräparate gänzlich ungeeignet, und Glas wird unter allen Umständen vorzuziehen sein. (Chem.-Ztg. **31**. 1135. 13/11. 1907.) Duisburg.) BLOCH.

J. C. Mc Lennan, *Über die Radioaktivität des Bleies und anderer Metalle.* (Philos. Magazine [6] **14**. 760—79. Dez. [1/7.] 1907. — C. **1907**. II. 1312.) SACKUR.

Enrico Castelli, *Allmähliche Veränderung des ersten Linienemissionsspektrums des Quecksilbers.* (Vorläufige Mitteilung.) Das von dem Quecksilberbogen einer Uviollampe ausgestrahlte Linienspektrum verändert sich allmählich mit dem Alter der Lampe. Einige Linien werden mit der Zeit schwächer, andere stärker, wie durch die photographische Aufnahme gezeigt wird. Das erstere gilt für die kurzwelligen, das zweite für die langwelligeren Strahlen. Es soll untersucht werden, ob eine tatsächliche materielle Veränderung des Quecksilbers vorliegt, oder ob sich die inneren Konstanten des Hg ändern. (Philos. Magazine [6] **14**. 784—85. Dez. [5/10.] 1907. Padua. R. Istituto Technico.) SACKUR.

M. C. Schuyten, *Über die Reaktionsfähigkeit der Halogene Cl, Br, J in Beziehung zum Quecksilber.* Ihrer Stärke oder Reaktionsfähigkeit nach ist es üblich, die Halogene in der Reihenfolge Cl, Br, J zu ordnen und das Jod als das schwächere zu bezeichnen. Dies ist unrichtig, mindestens für die Beziehungen zwischen Hg und den Halogenen. Jede beliebige Quecksilberhalogenverb. ist durch die zwei anderen Halogene zerlegbar. Nur $HgBr_2 + J$ macht hiervon eine Ausnahme. — Der Vf. wählt, um die Zerlegung von Chloriden durch Jod, von Chloriden durch Brom etc. zu zeigen, die Versuchsreihen: 1. $HgCl_2 + J$; 2. $HgBr_2 + J$; 3. $HgCl_2 + Br$; 4. $HgJ_2 + Br$; 5. $HgBr_2 + Cl$; 6. $HgJ_2 + Cl$.

1. Bei der *Einwirkung von Jod auf überschüssiges Mercurichlorid* kann die Mitwirkung des Sonnenlichtes (Chem.-Ztg. **19**. 1683. 1764; C. **95**. II. 858) entbehrt werden; es entsteht in äth. Lsg. rotes, in wss. Sublimatlsg. beim Schütteln mit einem Krystallchen Jod rotes und gelbes Mercurijodid. — 3. Die *Einwirkung von Brom auf Mercurichlorid* in wss. Lsgg. zeigt deutliche Zerlegung des Sublimats. — 4., 5. und 6. sind bekannte Rkk., welche der Vf. auf nassem Wege nachgeprüft hat mit dem Ergebnis, daß auch hier nur Spuren von Br und Cl an der Zerlegung des Quecksilberhaloids teilnahmen. (Chem.-Ztg. **31**. 1135. 13/11. 1907. Antwerpen.) BLOCH.

P. Lemoult, *Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas, PH_3, auf Mercurichlorid und -bromid. PHg_3Cl_3 und $P_2Hg_3Br_4$.* Mercurichlorid u. -bromid erleiden in wss. Lsg. in der Form von Halogenkaliummercurat unter dem Einfluß von PH_3 eine tiefgehende Reduktion, die bis zum metallischen Hg geht. Während die ersten Spuren des Gases Ndd. von reiner Farbe und lediglich freie Halogenwasserstoffsäure erzeugen, führt die weitere Einw. von PH_3 schließlich zu dem Körper P_2Hg_3, welcher durch W. in H_3PO_2 und Hg zers. wird. Um zu einheitlichen Verbb. zu gelangen, muß man daher auch stellenweise einen Überschuß von PH_3 von Anfang an ver-

meiden und in der Weise verfahren, daß man die spezifisch schwere Mercuratlsg. vorsichtig mit einer Schicht W. und PH_3-Gas überschichtet und das Ganze dann plötzlich und rasch umrührt. Hierbei bilden sich gleichmäßig gefärbte Ndd. von der Zus. PHg_3Cl_3 u. $P_2Hg_5Br_4$. — *Quecksilberchlorid* u. *-bromid* sind ausgezeichnete *Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff*, deren Anwendung in der qualitativen u. quantitativen Analyse Beachtung verdient. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1175 bis 1177. [9/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

F. M. Jaeger, *Binäre Doppelverbindung von Silbernitrat und Silberjodid.* Aus wss. Lsg. von Silbernitrat, in der Silberjodid gelöst ist, scheiden sich farblose Krystalle des binären Komplexes $2AgNO_3 + AgJ$ mit F. 119,1° ab, die im Licht bald schwarz werden und rhombisch-bipyramidale, kurze Prismen, bisweilen aber auch feine Nadeln bilden. 0,6638 : 1 : 0,3123. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 169. 17/12. 1907. Zaandam.) ETZOLD.

Wilhelm Biltz u. **Friedrich Zimmermann**, *Über die Einwirkung von Silbernitrat u. Mercurinitrat auf einige anorganische Hydroxyde.* Frisch gefälltes $Mg(OH)_2$, mit $AgNO_3$ Lsg. befeuchtet, färbt sich durch Ausscheidung von Silberoxyd gelbbraun; ein entsprechendes Verhalten zeigt Mercurinitrat. Diese Rk. unterrichtet in vielen Fällen schnell u. scharf über die *Basizität* des gefällten Hydroxyds im Verhältnis zu der des *Silber-*, bezw. *Quecksilberhydroxyds*. — Die *Hydroxyde* der nachstehenden Tabelle wurden aus der h. Lsg. ihrer Salze mit NH_3 gefällt, bis zum Verschwinden der NH_3-Rk. ausgewaschen und mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. durchtränkt. —

Be	Mg	Zn	Cd	Al	In	Zr	Sn IV	Pb	Sb	Bi
0	stark braungelb	Spur bräunlich	stark braungelb	0	0	0	0	etwas violettbraun	0	0

Die Ionenlöslichkeit von AgOH ist $3{,}02 \cdot 10^{-4}$, bezw. $2{,}2 \cdot 10^{-4}$. Nach der $AgNO_3$-Rk. müssen Mg- und Cd-Hydroxyd leichter l. sein; in der Tat stimmen die für $^1/_2Mg(OH)_2$ ($4 \cdot 10^{-4}$) und $^1/_2Cd(OH)_2$ ($5{,}2 \cdot 10^{-4}$) angegebenen Werte hiermit überein. Zinkhydroxyd ($0{,}8 \cdot 10^{-4}$) und Bleihydroxyd ($1 \cdot 10^{-4}$) vermögen nur Spuren AgOH zu fällen. In letzterem Falle, sowie namentlich bei Manganohydroxyd und Zinnoxydulhydrat (Schwarzfärbung) ist die Rk. zweifelhaft, da diese Hydroxyde zu gleicher Zeit reduzierend wirken. — Für diese Substanzen ist eine $^1/_{10}$ Mol. n. Mercurinitratlsg. besser geeignet, die auf 1 l Lsg. 5 ccm kons. HNO_3 enthält. Es wurden sowohl h., wie auch k. gefällte und ausgewaschene Hydroxyde geprüft, ohne daß sich ein wesentlicher Unterschied zeigte. — Die Ionenlöslichkeit des

Be	Mg	Zn	Cd	Al	In	Zr	Pb	Sb	Bi	Mn	
gelbrot	stark gelbrot	schwach gelb	stark gelbrot	langsam schwach gelbrot	0	0	gelbrot	0	0	eigelb	heiß gefällt
gelbrot	stark gelbrot	schwach gelb	stark gelbrot	schwach gelb	—	—	gelbrot	—	—	eigelb	kalt gefällt

Mercurihydroxyds ist von der Größenordnung 10^{-9}; die Rk. ist demgemäß umfassender als die $AgNO_3$-Rk., wird aber durch die nicht zu umgehende Ggw. freier HNO_3 etwas gestört. In Übereinstimmung mit den Löslichkeitsmessungen ist $Pb(OH)_2$ etwas schwächer basisch als $Mg(OH)_2$; für $Be(OH)_2$ wäre auf eine Ionen-

löslichkeit der Größenordnung 10^{-5} zu schätzen. Die auf thermochemischem Wege gefundene Größenordnung 10^{-12} für $Al(OH)_3$ dürfte zu niedrig sein.

Die in gleicher Weise behandelten *Sulfate der seltenen Erden* liefern folgende Übersicht. — Bei der $AgNO_3$-Rk. zeigen die *Cererden* (La, Pr, Nd) einen mehr

Silbernitratreaktion.

La	Pr	Nd	Y	Sa	Er	
0	langsam grau	0	gelbbraun	gelbbraun, etwas grau	sehr schwach violettgrau	heiß gefällt
stark grau bis graubraun	wie La	wie La	heller als La, gelbbraun	wie Y	heller als Y	kalt gefällt

Mercurinitratreaktion.

La	Pr	Nd	Ce^{III}	Y	Sa	Er	
gelb	schwäch. gelb	gelb, etwas rotgelb	gelb	stark gelbrot	stark gelbrot	stark gelbrot	heiß gefällt
gelb	gelb	gelbrot	gelb	stark gelbrot	gelbrot	schwäch. gelbrot	kalt gefällt

grauen als gelbbraunen Ton, was auf stärker reduzierende Eigenschaften dieser Hydroxyde hinweist. Cerohydroxyd selbst färbt sich sofort tief schwarz, ein Verhalten, das sich zu einer empfindlichen Ce-Probe verwerten läßt. Versetzt man eine Cerosalzlsg. mit $AgNO_3$-Lsg. + so viel NH_3, daß der Nd. eben wieder verschwindet, und erwärmt gelinde, so erhält man einen schwarzen Nd.; sehr verd. Lsgg. werden braun. Es ließen lich 0,001—0,004 mg Cerosalz in 2 ccm Lsg. noch deutlich erkennen. — Von dem verhältnismäßig stärker basischen Y findet über Sa nach Er eine Abnahme statt. — Bei der $AgNO_3$-Rk. der Cererden besteht ein Unterschied zwischen der Löslichkeit der h., sowie der k. gefällten Hydroxyde. In einer Tabelle wird das Auftreten solcher verschieden l. Modifikationen bei einigen Thoriumpräparaten veranschaulicht. Es zeigte sich, daß Thoriumhydroxyd in mindestens 2, äußerlich kaum verschiedenen Modifikationen erhalten wird, deren Ionenlöslichkeiten etwa dem $Cd(OH)_2$, bezw. $Al(OH)_3$ entsprechen. — Zum Schluß teilen Vff. einige Verss. mit über die Anwendbarkeit der $AgNO_3$-Rk. zur Unterscheidung von Mineralien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4979—84. 28/12. [11/12.] 1907. Clausthal. Chem. Lab. d. Bergakad.) JOST.

Eduard Jordis u. **W. Rosenhaupt**, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Metalle.* Planmäßige Unterss. über die Einw. von Gasen auf Metalle fehlten bisher. Vff. erhitzten die abgewogenen Metalle (als Späne, Blech, Draht) in zugeschmolzenen Glasröhren mit Manometer (mit W., bezw. Glycerin) in abgemessenen Mengen feuchten, bezw. trockenen Sauerstoffs längere Zeit (bis 1600 Stdn.) auf bestimmte Temperatur und stellten den Einfluß der Zeit in Kurven dar. Um die anhaftende Oxydschicht zu entfernen, wurden die Metalle zuvor in H_2 erhitzt; da aber hierbei Anlauffarben auftraten, zogen Vff. vor, die Oxydschicht nach Entfetten mit absol. A. mit Eg. fortzubeizen. Feuchter O_2 wirkt anders als trockner. Die Einw. (Anlauffarben) wird erst bei höherer Temperatur merklich, bei *Kupfer* oberhalb 60°, bei *Zinn* oberhalb 100°, bei *Zink* oberhalb 180°. Unterhalb 200° wirkt der feuchte bei Cu und Zn träger, oberhalb 200° (bei Sn auch unterhalb) zunehmend lebhafter als der trockne; bei 300° oxydiert feuchter O_2 Cu viermal, Zn zweimal so schnell als trockener. Mit zunehmender Temperatur nimmt dieser Unterschied bei Cu u. Zn

zu, während er bei Sn gleichbleibt. — *Luft* wirkt auf Cu schon bei 145° energischer als reiner Sauerstoff. Vff. nehmen an, daß die gesteigerte Oxydationsfähigkeit von Luft, bezw. feuchtem O_2 durch die Ggw. von Stickoxyden, bezw. H_2O_2 veranlaßt wird.

Maßgebend bei der Oxydation ist nicht die chemische Rk. selbst, sondern die Art der Oberflächenschicht. Sobald die äußerste Schicht oxydiert ist, sollte die Rk. aufhören. Dies ist auch der Fall bei Zn unter 150° in trockenem O_2. Aber bei Cu, Sn, sowie oberhalb 150° bei Zn geht die Rk weiter. Es muß also die Oberflächenschicht erneuert werden, indem a) der O_2 gelöst wird und in das Metall hineindiffundiert, b) ein zuerst gebildetes niederes Oxyd sich höher oxydiert, c) die Oxydschicht durchlässig ist (weil sie O_2 löst oder Poren und Risse hat). Für alle diese Vorgänge wurden Beispiele gefunden. Es bestehen aber keine einfachen Gesetzmäßigkeiten, nach denen sich die Erscheinungen vorhersagen lassen würden; es erfolgen mehrere Vorgänge nebeneinander. Bezüglich der Einzelheiten muß deshalb auf das Original verwiesen werden. — Kupfer zeigt in der ersten von den Vff. als Lösen von O_2 im Metall angesprochenen Periode nur Anlauffarben von Gelb durch Blau bis Rot (*Kupferoxydul*?); bei gesteigerter Temperatur wurde Cu rotschwarz bis schwarz mit Neigung zum Abblättern (*Kupferoxyd*). Da nach Heyn (Ztschr. f. anorg. Ch. **39**. 1; Mitt. K. Techn. Vers.-Anst. Berlin **18**. 315; C. **1901**. I. 1354) Cu nicht Cu_2O löst, kann der O_2 in der ersten Periode auch nicht als Cu_2O hineindiffundieren. Vielleicht liegt zu Anfang eine Legierung von Cu mit *metallischem Sauerstoff* vor; mit einer feineren Apparatur könnte aus den Anlauffarben (als Maß der Schichtendicke) das Verhältnis Me : O ermittelt werden. — Die Eigenschaft des Zn, nur zwischen 100 und 150° duktil zu sein, hat keinen Einfluß auf die Oxydierbarkeit. — Bei der Oxydation sinterten die geraspelten Metalle stark und backen zu einer zusammenhängenden M. zusammen.

Die *Legierungen des Kupfers mit Zinn, bezw. Zink* verhielten sich nicht wie die Komponenten, sondern wie ein Gemisch aus einem fremden Metall mit einem Überschuß an der einen Komponente (z. B. die Legierung Cu_4Sn_3 [70% Cu] wie ein Gemisch aus Cu_3Sn und Cu). Ist eine Komponente im Überschuß, so treten mit ihrer Zunahme auch ihre Eigenschaften mehr und mehr hervor. (Einzelheiten siehe im Original.) (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 50—66. 10/1. 1908 [15/10. 1907.] Erlangen.) Groschuff.

Eduard Jordis, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen mit Kupfer.* (Nach Verss. von **W. Rosenhaupt**.) Kurze Zusammenfassung der Arbeit im vorst. Ref. (Chem.-Ztg. **32**. 19—21. 4/1.) Groschuff.

L. Vanino, *Über die Einwirkung von Zuckerarten auf Goldchloridlösungen.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 575; C. **1906**. II. 746.) Verdünnte *Saccharoselegg.* färben sich, mit etwas $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ versetzt, im zerstreuten Tageslicht infolge eintretender Inversion bald blau unter B. von *kolloidalem Gold*, langsamer im Dunkeln; bei Belichtung mit einer Heraeusschen Quecksilberlampe tritt in kurzer Zeit Violettfärbung ein, auf der Oberfläche scheidet sich metallisches Gold ab. In der Hitze entsteht zuerst eine violette Färbung, welche meist plötzlich in ein schönes Rot umschlägt; bei Ggw. größerer Mengen Gold tritt bleibende violettblaue Färbung mit Oberflächenschimmer ein. Setzt man etwas Natronlauge zu, so färbt sich die Lg. rot; nach Zugabe von S. dagegen wird Gold im gewöhnlichen Zustande abgeschieden. — Etwas andere Farbnuancen ergeben sich bei Anwendung von $AuCl_3 \cdot NaCl \cdot 2H_2O$. Rübenzucker und indischer Zucker verhalten sich, wahrscheinlich infolge kleiner Verunreinigungen, etwas verschieden. Alle Verss. sind mit zweimal destilliertem, sterilisiertem W. ausgeführt; gewöhnliches destilliertes W. reduziert oft schon an

sich Goldlsgg. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 51—53. München. Aug. 1907.) MEISENHEIMER.

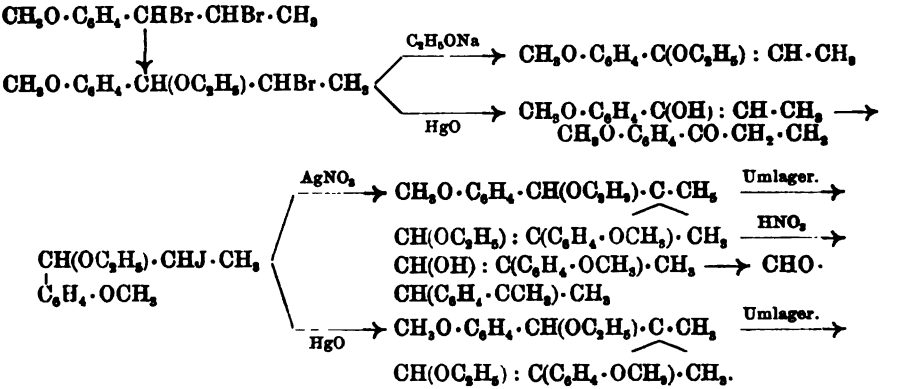
N. A. Orlow, *Über das Goldchromat.* Das Gold ist imstande, ein l. neutrales Chromat zu bilden. Wenn man eine Lsg. von $AuCl_3$ mit K_2CrO_4-Lsg. versetzt, so entsteht kein Nd. Wenn man aber einen großen Überschuß von frisch gefälltem Ag_2CrO_4 mit einer Lsg. von reinem $AuCl_3$ behandelt, so entsteht AgCl und eine orangefarbene Lsg. von *Aurichromat*, in welcher Au und CrO_3 im Verhältnis $2\,Au : 3\,CrO_3$ sich finden. Beim Abdampfen der Lsg. scheidet sich Au aus, und die rote Mutterlauge hinterläßt im Exsiccator Krystalle von der Zus. $Au_2(CrO_4)_3CrO_3$ ($Au : CrO_3 = 1 : 2$). Goldchromat zeigt deutliches Krystallisationsvermögen. (Chem.-Ztg. **31**. 1182. 27/11. 1907. Staraja Russa.) BLOCH.

A. Portevin, *Das Gleichgewicht des Nickel-Wismutsystems.* Die Resultate der nach der thermischen Methode ausgeführten, durch mikrographische Prüfungen bekannter Legierungen vervollständigten Unterss. waren folgende. Zwischen 100 und 70% Ni besitzen die Gemische die Konstitution Ni + NiBi, zwischen 70 u. 35% Ni die Konstitution Ni + NiBi + $NiBi_3$, zwischen 35 u. 7% Ni die Konstitution Ni + NiBi + $NiBi_3$ + Bi, zwischen 7 u. 4% Ni die Konstitution NiBi + $NiBi_3$ + Bi, zwischen 4 u. 0% Ni die Konstitution $NiBi_3$ + Bi. Der Gleichgewichtszustand ist also nur bei Legierungen erreicht, die den reinen Metallen sehr nahe kommen. Bei den anderen Legierungen erhält man Komplexe mit 3 und selbst 4 Phasen, charakteristisch für binäre Systeme ohne Gleichgewicht. Das Auftreten von vier gleichzeitigen Phasen, die von zwei unveränderlichen, aufeinander folgenden, unvollständigen Rkk. herrühren, dürfte vorher noch nicht beobachtet worden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1168—70. [9/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

J. Houben und **Karl Führer**, *Über Alkylglykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen.* Nach WALLACH und POND bilden sich bei der *Einw. von Natriummethylat auf die Dibromide aromatischer Propenylverbb.* unter Abspaltung von HBr die Methyläther ungesättigter Alkohole, und zwar wird hierbei immer das zum Methyl der Propenylgruppe α-ständige Halogenatom als Halogenwasserstoff entfernt, das zum Aryl α-ständige dagegen durch OCH_3 ersetzt. HELL und PORTMANN zeigten dann, daß zuerst die Substitution und dann die HHlg-Abspaltung eintritt. Die so entstehenden ungesättigten Äther verseifen sich leicht (schon bei der Dest. mit Wasserdampf) zu den entsprechenden Alkoholen, die wenig beständig sind u. sich nach der ERLENMEYERschen Regel in Ketone umlagern. Da nun die zuerst von HELL und PORTMANN bei der Einw. von Natriumäthylat isolierten primären Prodd., die Bromäthoxyverbb., $Ar \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH(Br) \cdot Alk.$, nichts anderes als *Äther von Glykolbromhydrinen* sind, so mußten sie der Regel von TIFFENEAU (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 145. 322; C. **1907**. I. 1200. 1577) über die *Umwandlung substituierter Glykole und Halogenhydrine in Aldehyde und Ketone* gehorchen, nach welcher in allen denjenigen Fällen, wo das nach der H_2O-, bezw. HHlg-Abspaltung verbleibende Hydroxyl an einem direkt mit C_6H_5 verbundenen C-Atom haftet, der *Phenylrest* eine *Wanderung* vollzieht, und zwar um so leichter, je mehr er mit Substituenten beschwert ist. — Ferner hat TIFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 595; C. **1907**. II. 1788) angegeben, daß das Jodhydrin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CHJ \cdot CH_3$ und der zugehörige Äther $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHJ \cdot CH_3$ bei der Behandlung ihrer äther. Lsg. mit $AgNO_3$ in p-Methoxyhydratropaaldehyd, bei der

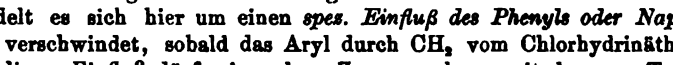
Einw. von HgO dagegen in den ungesättigten Äther $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot OC_2H_5$ übergehen. — Man hat demnach z. B. für das *Anetholdibromid* die folgenden Umwandlungen:



Um diesen so verschiedenartigen Reaktionsverlauf aufzuklären u. festzustellen, ob bei den von TIFFENEAU beobachteten Erscheinungen wirklich eine Wanderung der aromatischen Reste anzunehmen ist, haben Vff. eine Reihe von Halogenhydrinäthern, bei welchen eine eventuelle Mitwirkung des Hydroxylwasserstoffs bei der HHlg-Abspaltung ausgeschlossen ist, durch *Einw. von Alkyl- bezw. Arylmagnesiumsalzen auf den asymm. Dichlordthyldther* dargestellt:

$$C_2H_5O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl + R \cdot MgHlg = C_2H_5O \cdot CH(R) \cdot CH_2Cl + Cl \cdot MgHlg.$$

Aus diesen Chlorverbb. konnten dann durch Kochen mit alkoh. NaJ-Lsg. die zugehörigen *Jodhydrindther* gewonnen werden. — Der *Einfluß des in den asymm. Dichlordther eingeführten Radikals* zeigte sich in folgender Weise: War dieser Rest eine C_6H_5- oder $C_{10}H_7$-Gruppe, so entstanden bei mehrstündigem Kochen mit Alkalien fast quantitativ *Ketone*, z. B.:



War der substituierende Rest dagegen ein Alkyl- oder Benzylradikal, so haftete das Chlor viel fester; dies erinnert an den Befund TIFFENEAUS, nach welchem das Aryl unmittelbar — nicht erst durch Vermittlung einer Kohlenstoffkette — an das hydroxyltragende C-Atom gebunden sein muß, falls eine Wanderung des Phenyls eintreten soll. Da nun andererseits in den von den Vff. untersuchten Fällen bei der Ketonbildung eine Verschiebung des aromatischen Restes kaum denkbar ist, so handelt es sich hier um einen *spes. Einfluß des Phenyls oder Naphthyls*, der sofort verschwindet, sobald das Aryl durch CH_2 vom Chlorhydrinätherrest getrennt ist; dieser Einfluß dürfte in nahem Zusammenhang mit der von TIFFENEAU beobachteten Wanderung stehen.

Der *Äthylglykolchlorhydrinäthyläther*, $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$, ist von LIEBEN durch Einw. von Zinkdiäthyl auf asymm. Dichloräther bereits erhalten worden; weit bequemer ist jedoch die Anwendung von Äthylmagnesiumbromid, in dessen eisgekühlte äther. Lsg. man die Chlorverb. langsam eintropft. Ist die unter Zischen und Knattern verlaufende Hauptrk. vorüber, so erhitzt man einige Zeit zum Sieden, zers. nach 12-stünd. Stehen mit Eis + HCl, entfernt aus der äther. Lsg. den unveränderten Dichloräther durch Schütteln mit 20%ig. NaOH, trocknet mit Na_2SO_4

und fraktioniert. Scharf riechendes Öl; Kp_{760}. 140—142°; blieb bei 15-std. Kochen mit der sechsfach molaren Menge Ätznatron in 20%ig. methylalkoh. Lsg. fast vollständig unverändert. — In den beträchtlichen Nachläufen der Chlorhydrindarst. scheint *Chloracetal* vorhanden zu sein, das sich durch Umsetzung von Brommagnesiumäthylat, $Br \cdot Mg \cdot OC_2H_5$ (entstanden aus $C_2H_5 \cdot MgBr$ durch Addition von Luftsauerstoff), auf Dichloräther bilden müßte. — *Isobutylglykolchlorhydrinäthyläther*, $CH_2Cl \cdot CH(C_4H_9) \cdot O \cdot C_2H_5$, aus Isobutylmagnesiumbromid und Dichloräther; nicht unangenehm riechende Fl.; Kp_9. 60—61°. — Der *Isoamylglykolchlorhydrinäthyläther*, $CH_2Cl \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot O \cdot C_2H_5$, ist ein unangenehm riechendes Öl vom Kp_9 77—78°.

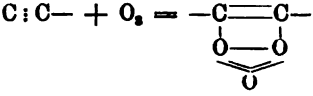
Der *Phenylglykolchlorhydrinäthyläther*, $CH_2Cl \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$, wurde aus Brombenzol, Mg u. Dichloräther in Ä. ebenfalls leicht erhalten; angenehm riechende Fl.; Kp_9. 107—108°; ergab bei 5-std. Kochen mit 20%ig. methylalkoh. NaOH fast die berechnete Menge *Acetophenon*. — Beim Kochen mit NaJ in A. resultierte der *Phenylglykoljodhydrinäthyläther*, $C_{10}H_{13}OJ$, als gelbliches Öl vom Kp_{15}. 108—120°, das jedoch wegen des nahen Beieinanderliegens der Kpp. nicht völlig von unveränderter Chlorverb. zu befreien war. Bemerkenswert ist, daß die Jodverb. auch unter gewöhnlichem Druck nahezu unzers. (bei 226° als dunkelrotes Öl) überdestilliert, während nach Analogie mit dem Verhalten des Isoeugenoläthyläthers bromhydrins hierbei unter Abspaltung von A. die B. von Jodstyrol, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot J$, zu erwarten stand. — Der *Benzylglykolchlorhydrinäthyläther*, $CH_2Cl \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$, aus Benzylmagnesiumchlorid u. Dichloräther, ist eine angenehm riechende Fl. vom $Kp_{9,5}$. 125—126°, die bei 8-std. Kochen mit 20%ig. methylalkoh. NaOH nahezu unverändert blieb. — Der *α-Naphthylglykolchlorhydrinäther*, $C_{14}H_{13}OCl$, eine nur schwach riechende, gelbliche Fl. vom Kp_9. 178—179°, ging dagegen beim Kochen mit alkoh. NaOH glatt in das *Methyl-α-naphthylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, über, dessen *Pikrat* aus A. in bräunlichen Nadeln vom F. 117—118° krystallisierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4990—5000. 28/12. [11/12.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

C. Harries, *Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen*. Nach MOLINARI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4154; C. **1907**. II. 1905) bietet die Ozonrk. ein einfaches Mittel zur scharfen Unterscheidung aliphatischer Doppelbindung von aromatischer und dreifacher Bindung, indem nur die aliphatischen, bezw. Benzolverbb. mit aliphatischer Struktur leicht mit Ozon reagieren, dagegen die eigentlichen Benzole wie Bzl., Toluol etc. nicht oder nur minimal verändert werden und die Acetylenkörper, wie Stearolsäure durch dieses Reagens unangegriffen bleiben. Dieser Behauptung MOLINARIS tritt der Vf. unter Bezugnahme auf seine mit WEISS (LIEBIGS Ann. **343**. 335; C. **1906**. I. 542) ausgeführten Unters. entgegen, nach denen die B. von Ozoniden der Benzol-KW-stoffe keineswegs minimal ist und nur beim Diphenyl schwer erfolgt. — Hinsichtlich der Anlagerung von Ozon an dreifache Bindungen liegt ein Irrtum MOLINARIS vor, da einige Verbb. dieser Reihe mit noch fast größerer Schnelligkeit Ozon addieren, als die aliphatischen Verbb. mit Doppelbindung. Nach früheren Verss. von HARRIES und THIEME zerfällt die *Stearolsäure* beim Ozonisieren in Chlf. oder CCl_4 quantitativ in Azelainsäure und Pelargonsäure. Da bei diesen Verss. eine Ozonidbildung nicht genau festzustellen war, konnte dieser Zerfall nur auf die Ggw. geringer Mengen W. zurückgeführt werden.

Der Vf. hat nun zur Wiederholung der Verss. von MOLINARI die Ozonisierung der Stearolsäure in Hexan unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Hierbei schied sich das *Stearolsäureozonid* als ein in Hexan wl., hellgelbes Öl ab, das beim Betupfen mit kons. H_2SO_4 verpuffte und beim Erwärmen mit W. die H_2O_2-Rk. gab. Beim Aufbewahren im Exsiccator zersetzte es sich. Durch W. wurde es in Azelainsäure und Pelargonsäure gespalten. Durch einen quantitativen

Vers. wurde die Aufnahme von ca. 4 Atomen Sauerstoff festgestellt. — Beim Ozonisieren von *Phenylpropiolsäure*, die in Hexan suspendiert war, trat eine heftige Explosion unter Entzündung der Reaktionsmasse ein. Ungefährlicher erfolgte die Einw. von Ozon in CCl_4-Lsg. Hierbei schied sich das *Phenylpropiolsäureozonid* als weißer, sehr wenig beständiger Krystallbrei ab. Das Ozonid zers. sich beim Abfiltrieren, sobald die letzten Reste CCl_4 entfernt waren, und wurde durch W. in Oxalsäure u. Benzoesäure gespalten; die hierbei erhaltene Lsg. zeigte keine H_2O_2-Rk. — Die Einw. von Ozon auf die dreifache Bindung kann man nach folgendem Schema erklären:



Wie es scheint, reagiert sie nur mit 1 Mol. Ozon; die H_2O_2-Rk. bei der Stearolsäure dürfte auf ein viertes, mit dem Carbonyl in Rk. getretenes Sauerstoffatom zurückzuführen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4905—8. 28/12. [21/11.] 1907. Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

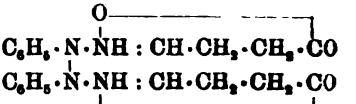
Fr. Fichter und **Markus Guggenheim**, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Itadibrombrenzweinsäure.* (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] **74**. 297; C. **1906**. II. 1819.) Wenn man *Itadibrombrenzweinsäure* (I.) in wss. Lsg. mit 4 Mol. Phenylhydrazin erhitzt, so entsteht unter lebhafter CO_2-Entw. das *Phenylhydrazid des β-Aldehydpropionsäurephenylhydrazons* (*Phenylhydrazonhydrazid des Butanalsäure*), $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot NHC_6H_5$, wahrscheinlich unter intermediärer B. von Aconsäure. Auch die entsprechenden Derivate des p-Tolylhydrazins u. p-Bromphenylhydrazins wurden analog erhalten. Oxydiert man das Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid in alkoh. Lsg. mit Quecksilberoxyd, so entsteht das *Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids* (II.). Wahrscheinlich ist das von

I. $BrCH_2 \cdot CBr \cdot CO_2H$ / $CH_2 \cdot CO_2H$

II. $C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$

VOLHARD (LIEBIGS Ann. **267**. 108) als *Lävulinsäurephenylhydrazonasobenzol* aufgefaßte Oxydationsprodukt des Lävulinsäurephenylhydrazonhydrazids ebenfalls ein Dihydrotetrazon. Das Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids liefert beim Erwärmen mit Salzsäure das *Diphenyldihydrotetrazon der Butanalsäure* (III.), das aber, da es gar keine sauren Eigenschaften besitzt, wahrscheinlich als ein inneres Salz (IV.) formuliert werden muß.

III. $C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

IV. 

Experimenteller Teil. *Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid*, $C_{16}H_{18}ON_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus 145 g Itadibrombrenzweinsäure in 1 l W. mit 220 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbad. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 184—185°. — *Diphenylhydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids*, $C_{32}H_{34}O_2N_8$ (III.). Aus 20 g Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid und 40 g rotem Quecksilberoxyd in 100 ccm A. beim Kochen (2 Stdn.). Dunkle, rhomboederartige Krystalle aus Methylalkohol. F. 122°; ll. in Ä., Chlf. und Bzl.; sll. in A.; l. in konz. H_2SO_4 mit brauner, dann blauer und schließlich violetter

Farbe. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin das Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid zurück. — *Diphenylhydrotetrazon der Butanalsäure*, $C_{30}H_{32}O_4N_4$ (III. oder IV.). Aus 10 g der vorstehenden Verb. mit 50 ccm konz. Salzsäure in der Kälte. Farblose Blättchen aus A. F. 160°; wl. in Ä.; sll. in A., W., Bzl. Zeigt keine sauren Eigenschaften, liefert aber beim Kochen mit Barytwasser ein sll. Ba-Salz. — *p-Bromphenylhydrazon des Butanalsäure-p-bromphenylhydrazids*, $C_{16}H_{16}ON_4Br_2$. Aus 7,1 g Itadibrombrenzweinsäure in wss. Lsg. mit 19,7 g p-Bromphenylhydrazin beim Erwärmen. Weiße Nädelchen aus A. F. 206°. — *p-Tolylhydrazon des Butanalsäure-p-tolylhydrazids*, $C_{18}H_{22}ON_4$. Aus 19,5 g Itadibrombrenzweinsäure in wss. Lsg. mit 33 g p-Tolylhydrazin beim Erwärmen Blättchen aus A. F. 217°. — *Di-p-tolylhydrotetrazon des Butanalsäure-p-tolylhydrazids*, $C_{32}H_{42}O_2N_8$. Aus Butanalsäure-p-tolylhydrazonhydrazid in alkoh. Lsg. beim Durchsaugen eines Luftstroms. Gelbe Nadeln. F. 153°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 545—51. 20/12. [Oktober.] 1907. Basel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Richard Schaal, *Über hochschmelzende Säuren des Japanwachses, insbesondere über Nonadecamethylendicarbonsäure.* (Mitgeteilt von **F. Krafft**.) Während EBERHARDT (Dissert. Straßburg, 1888) für die bei 117,5 schmelzende Japanwachssäure die Formel $C_{20}H_{38}O_4$, GEITEL u. VAN DER WANT (Journ. f. prakt. Ch. [2] **61**. 151; C. **1900**. I. 756) $C_{19}H_{42}O_4$ für wahrscheinlich hielten, weist Vf. mit Hilfe der Dest. im Vakuum des Kathodenlichtes nach, daß in dem hauptsächlich aus Palmitin bestehenden Japanwachs mehrere hochmolekulare SS. von benachbarten FF. u. Kpp., augenscheinlich höhere Homologe der Oxalsäure, enthalten sind. Durch Überführung in Normalparaffine gelingt leicht die Molekulargewichtsbest. dieser Substanzen. — Setzt man aus dem verseiften Japanwachs die SS. in Freiheit, destilliert unter 15 mm Druck bis 250° ab und rektifiziert den durch Umkrystallisieren aus 75%ig. A. von harzigen Beimengungen gereinigten Rückstand weiter im Vakuum des Kathodenlichtes, so geht zuerst von ca. 135—180° *Palmitinsäure* über, dann erhält man eine unter 0 mm zwischen 180—210° sd. Fraktion, die durch nochmalige Rektifikation ein unter 0 mm bei 201—215° sd. Prod. mit dem F. 106—113° (aus 1 kg Pflanzenfett 6—7 g) gibt, u. schließlich von 210—245° eine Fraktion, aus der durch fortgesetzte Rektifikation und zweimaliges Umkrystallisieren aus Chlf. in einer Ausbeute von 10 g aus 1 kg Pflanzenfett ein bei 117—117,5° schmelzendes Prod. resultiert. Dies erwies sich als *Nonadecamethylencarbonsäure*, $C_{21}H_{40}O_4 = COOH \cdot (CH_2)_{19} \cdot COOH$. — Das Ag-Salz $C_{21}H_{38}O_4Ag_2$ wurde durch Erwärmen mit Äthyljodid und A. auf 100° in den *Äthylester* $C_{21}H_{38}O_4(C_2H_5)_2$ übergeführt, F. 53°. — Das *Diamid* $C_{21}H_{38}O_2(NH_2)_2$ wurde durch Einfließenlassen des rohen Säurechlorids in eine abgekühlte, konz., wss. Ammoniaklsg. erhalten; aus Isobutylalkohol umkrystallisiert, F. 174—175°.

Der Beweis für die Zus. der S. wurde durch ihre Überführung in *Normalnonadecan* $C_{19}H_{40}$ erbracht; die CO_2-Abspaltung erfolgte durch trockene Dest. mit Barythydrat unter 15 mm Druck bei einer Temperatur, die noch die Abdestillation des entstandenen Nonadecans ohne Zers. gestattete. — Die in solcher Höhe noch nicht erprobte Methode der Umwandlung gesättigter Carbonsäure in KW-stoffe ist in anderen Fällen eingehender studiert worden; die ungesättigte *Erucasäure* $C_{21}H_{42}O_2$ gibt so glatt *Heneikosylen*, $C_{21}H_{42}$, das unter 12 mm Druck bei 201—202° sd., roh gegen +3° schm., ein *Dibromid* $C_{21}H_{40}Br_2$ liefert und sich mittels HJ und rotem P zu *Normalheneikosan* $C_{21}H_{44}$, F. 40,5° reduzieren läßt.

Aus der im Vakuum zuerst erhaltenen Fraktion, F. 106—113°, die nach ihren Eigenschaften und der Analyse des Ag-Salzes ein Gemisch vorgenannter Dicarbonsäure mit niederen Homologen ist, wurde durch Dest. mit Barythydrat das *Normaloctadecan*, $C_{18}H_{38}$, Kp_{12}. 180°; F. 27—28° nach dem Auspressen, sowie *Normalhepta-*

decan $C_{17}H_{36}$, Kp_{12}. 170°; F. 20,5—22,5°, isoliert, daneben etwas *Nonadecan*, $C_{19}H_{40}$. Daraus folgt, daß neben der Säure $C_{21}H_{40}O_4$ auch geringere Mengen der *Säuren* $CO_2H\cdot(CH_2)_{18}\cdot CO_2H$ u. $CO_2H\cdot(CH_2)_{17}\cdot CO_2H$ im Japanwachs auftreten. Vielleicht liegt hier eine natürliche, schließlich zur Palmitinsäure, $CH_3\cdot(CH_2)_{14}\cdot CO_2H$, führende Abbaureihe vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4784—88. 7/12. [23/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von F. KRAFFT.) BUSCH.

August Darapsky, *Über die Hofmannsche Reaktion von Amid- und Hydrazinderivaten der Kohlensäure.* Die Arbeit bringt zunächst eine historische Zusammenstellung über Verss. zur B. längerer Stickstoffketten. Zum Zweck der Darst. längerer Stickstoffketten versucht Vf., die von SCHESTAKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 1; C. **1905**. I. 1227) aufgefundene Rk. zu verallgemeinern. Nach dieser Rk. liefert Harnstoff in alkal. Lsg. mit Alkalihypochlorit oder -hypobromit Hydrazincarbonsäure und daraus Hydrazin, d. h. der Harnstoff reagiert als normales Säureamid nach der HOFMANNschen Amindarst. Die vorliegende Arbeit versucht nun, diese Rk. auf andere Amid- und Hydrazinderivate der Kohlensäure zu übertragen, doch führten diese Verss. nicht zu dem gewünschten Ziel. So wurde versucht, aus *Biuret*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, durch doppelte Rk. in diesem Sinne Prozan, $NH_2\cdot NH\cdot NH_2$, zu erhalten, doch findet die Rk. nur einmalig statt, so daß *Semicarbazid*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, entsteht. Bei weiterer Rk. wird das Semicarbazid dann unter Gasentw. völlig zerstört. Ebenso wie Semicarbazid verhält sich *Benzoylsemicarbazid*. Auch die Oxydation von Benzoylsemicarbazid zu Benzoylazocarbonamid gelang nicht. *Phenylsemicarbazid* liefert mit alkal. Natriumhypochloritlsg. *Diazobenzolimid*. Hierbei entsteht als Zwischenprod. wahrscheinlich Phenylazocarbonamid und Diazobenzolamid. Bei dieser Rk. findet also die Verknüpfung dreier Stickstoffatome statt. Auch die dem Semicarbazid entsprechenden Derivate des *p-Methyl-*, *p-Brom-*, *p-Nitrophenylhydrazins* u. *β-Naphthylhydrazins* liefern in guter Ausbeute Diazoimide. Neben den Diazoimiden entstehen bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf Phenylsemicarbazide auch geringe Mengen der entsprechenden Azobenzole durch Zusammentritt zweier Moleküle unter Oxydation. *Benzylsemicarbazid* reagiert anders als das Phenylsemicarbazid, liefert aber keinen einheitlichen Körper. — *Hydrazodicarbonamid*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, tritt ebenso wie Biuret nur einseitig in Rk. Als Zwischenprod. entsteht ein Azocarbonamid, das sofort unter Ringschluß Carbaminsäureazid liefert. Dies spaltet Stickstoffwasserstoff ab. Als allgemeine Regel hat sich ergeben, daß nur solche Derivate des Semicarbazids (Hydrazincarbonsäureamids) in Abkömmlinge des Stickstoffwasserstoffs, bezw. in diese selbst mit alkal. Natriumhypochloritlsg. übergeführt werden können, die sich zu Azocarbonamiden oxydieren lassen. Die Umlagerung asymmetrisch disubstituierter Harnstoffe nach der HOFMANNschen Rk. in asymmetrisch, sekundäre Hydrazine ließ sich ebenfalls nicht ausführen. Schließlich wurde die Einw. von alkal. Natriumhypochlorit auf ein aromatisches Säurehydrazid, das *Benzhydrazid*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, untersucht. 2 Mol. Benzhydrazid lieferten hierbei *Benzalbenzhydrazid*, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$; eine Benzoylgruppe wird also zur Benzalgruppe reduziert. In neutraler Lsg. liefert Benzhydrazid mit Natriumhypochlorit vorwiegend *Dibenzhydrazid*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, und *Azodibenzoyl*, $C_6H_5\cdot CO\cdot N{=}N\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Experimenteller Teil. *Benzaldazin.* Aus 6 g Biuret, 2 Mol. NaOH in 80 ccm W., 5 ccm Benzaldehyd u. 130 ccm Hypochloritlsg. (2 Mol. NaOCl) *Benzoylsemicarbazid*, $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Aus 68 g Benzhydrazid in 40 g Eg. u. 200 ccm W. mit 45 g Kaliumcyanat in 100 ccm W. unter Kühlung. Krystalle aus W., F. 220—222°, wl. in k. W., ll. in verd. Natronlauge. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure nur Benzoesäure. Von Natriumhypochlorit wird

es garnicht angegriffen. *Diazobenzolimid.* Aus Phenylsemicarbazid (15,1 g) mit 80 ccm Natronlauge (2 Mol. NaOH) und 390 ccm Hypochloritlsg. (3 Mol. NaOH) oder aus 7,45 g Phenylazocarbonamid mit 2 Mol. NaOH und 3 Mol. NaOCl in gleicher Weise. — *p-Diazotoluolimid*, $C_7H_7N_3$. Aus 4,9 g p-Tolylazocarbonamid mit 50 ccm W. und 116 ccm Hypochloritlsg. (3 Mol. NaOCl) und 36 ccm Lauge (3 Mol. NaOH), Kp_{15}. 78°. Gelbes Öl. — *p-Bromphenylsemicarbazid*, $C_7H_8ON_3Br$ = $BrC_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 7,3 g p-Bromphenylhydrazin in 10 ccm Eg. und 25 ccm W. mit 4 g Kaliumcyanat in wenig W. Gelbliche Nädelchen aus A. Sintert bei 210°, F. 226° unter Zers., wl. in W. — *p-Bromphenylazocarbonamid*, $C_7H_6ON_3Br$ = $BrC_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 24 g p-Bromphenylsemicarbazid in 240 ccm w. Eg. mit 8 g $KMnO_4$ in 130 ccm W. Braunrote Nadeln aus A., F. 177°. Sintert bei 160°. — *p-Bromdiazobenzolimid*, $C_6H_4N_2Br$. Aus 5,7 g p-Bromphenylazocarbonamid in 57 ccm W. mit 100 ccm Hypochloritlsg. ($3^1/_2$ Mol. NaOCl) und 30 ccm Lauge (3 Mol. NaOH). Krystallinische M., F. 20°, Kp_{18}. 118°. Daneben entsteht etwas p,p'-Dibromazobenzol. — *p-Nitrophenylsemicarbazid*, $C_7H_8O_3N_4$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 21,5 g p-Nitrophenylhydrazin in 15 g ccm HCl + 135 ccm W. mit 13 g Kaliumcyanat in 26 ccm W. Gelbe Nadeln aus W., F. 212° unter Zers. — *p-Nitrophenylazocarbonamid*, $C_7H_6O_3N_4$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : NCO \cdot NH_2$. Aus 13,6 g p-Nitrophenylsemicarbazid in 50 ccm w. Eg. mit 11 g $KMnO_4$ in 180 ccm W. bei 0°. Gelbrote Nadeln aus A., F. 183° unter Zers. — *p-Nitrodiazobenzolimid*, $C_6H_4O_2N_4$. Aus 9,8 g p-Nitrophenylsemicarbazid, 40 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) u. 195 ccm Hypochloritlsg. (3 Mol. NaOCl). Weiße Blätter, F. 71°. Entsteht auch aus 9,7 g p-Nitrophenylazocarbonamid mit 2 Mol. NaOH und 3 Mol. NaOCl neben etwas p,p'-Dinitroazobenzol. — *β-Naphthylsemicarbazid*, $C_{10}H_7NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus einer h. Lsg. von salzsaurem β-Naphthylhydrazin in 200 Tln. W. mit Kaliumcyanat. Krystalle aus A., F. 223° unter Zers. — *β-Naphthylazocarbonamid*, $C_{10}H_7N : N \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 1 Tl. β-Naphthylsemicarbazid in 4 Tln. Eg. mit der berechneten Menge konz. $KMnO_4$-Lsg. bei 5°. Orangerote Nadeln aus verd. A, F. 139°. — *β-Diazonaphthalinimid*, $C_{10}H_7N_2$. Aus 9,9 g β-Naphthylazocarbonamid mit 40 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) u. 195 ccm Hypochloritlsg. (3 Mol. NaOCl). Weiße Prismen aus wenig A., F. 31—32°. — *Stickstoffwasserstoff* entsteht aus Hydrazodicarbonamid mit alkal. Hypochloritlsg. — *Benzalbenzhydrazid*, $C_{14}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus 6,8 g Benzhydrazid in der 20-fachen Menge W. mit 32 ccm Hypochloritlsg. ($^1/_2$ Mol. NaOCl) unter Eiskühlung. Farblose Nadeln aus A., F. 205°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 433—66. 30/11. [8/10.] 1907. Mainz u. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

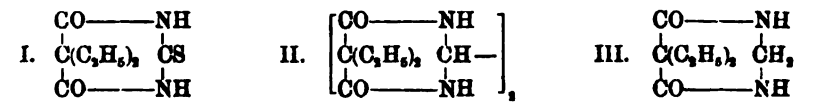
O. Miller, *Über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 361). Der Vf. goß analysierte Lauge in eine $1^1/_2$ Literflasche, brachte abgewogene Menge vorgereinigtes Baumwollgewebe (mit 0,08% Asche) hinein, schüttelte bei 25° eine Stunde lang und analysierte die Lauge von neuem. Es zeigte sich, daß, solange die Konzentration der Lauge 15% nicht übersteigt, das nach einer halben Stunde eingetretene Gleichgewicht selbst nach 24 Stunden unverändert bleibt, während bei Lauge von über 20% NaOH die feste Phase beim Stehen Alkali verliert, die Konzentration der fl. ebenso anwächst. So enthielt bei 24%ig. Lauge die feste Phase nach 1 Stunde 2,768, nach 6 Stunden 2,617, nach 24 Stunden 2,577 NaOH. — Die Rk. zwischen Cellulose und NaOH ist begleitet von Wärmeentw., wobei Kondensation der Cellulose eintritt, die direkt abhängig ist von der Konzentration der Alkalilsg.; die aufgenommene Menge Alkali steht zur Temperatur im umgekehrten Verhältnis. — Die Verss. des Vfs. mit Laugen bis 15% NaOH-Gehalt lassen die Ansicht von GLADSTONE (Journ. f. prakt. Ch. 52. 247) nicht gerechtfertigt erscheinen, wonach die Aufnahme des Alkalis durch

die Cellulose mit der B. einer Verb. nach festen Verhältnissen (1 : 1) zum Abschluß kommt; der Prozentgehalt an NaOH wächst vielmehr wie die Laugenkonzentrationen. Vf. glaubt, sich vorläufig für das Vorhandensein einer Lösungserscheinung aussprechen zu müssen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4903—5. 28/12. [28/11.] 1907. Moskau. Drei Bergen-Manufaktur.) BLOCH.

Hermann Grossmann, *Zur Kenntnis des Thioharnstoffs.* Der Thioharnstoff, $CS(NH_2)_2$, der in Lsg. gegen Indicatoren absolut neutral reagiert, zeigt große Additionsfähigkeit an Metallsalze aller Art. Um einen weiteren Beweis für die Ansicht zu bringen, daß der Thioharnstoff kaum als Base wirke und kaum zur Salzbildung neige, studierte der Vf. die Wrkg. von wechselnden Mengen Thioharnstofflsgg. auf die spezifische Rotation von *Weinsäurelösungen*. Selbst eine so schwache Base wie Pyridin vermag das Drehungsvermögen der Weinsäure um fast den vierfachen Wert zu steigern. Thioharnstoff dagegen brachte selbst bei Anwendung von 4 Mol. auf 1 Mol. Weinsäure keine merkbare Drehungserhöhung hervor. Demnach scheint die Existenz eines Thioharnstofftartrats in Lsg. vollständig ausgeschlossen. Der negative Ausfall der Probe auf Neutralisationswärme bei Zugabe von SS., sowie auf die Fähigkeit, aus Ferri- und Aluminiumsalzen die betreffenden Hydroxyde zu fällen, zeigt, daß Thioharnstoff nicht imstande ist, W. im Sinne der umkehrbaren Gleichung $CSNH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CSNH_2NH_2 : OH'$ anzulagern. Thioharnstoff beeinflußt auch nicht nachweisbar die Drehung der Zucker. (Auch das gegen Indicatoren neutrale *Dicyandiamid* bildet mit Weinsäure kein Tartrat und verändert die optische Aktivität von Glucose, Raffinose, Saccharose und Mannit nicht.) — Es scheint ein gewisser Parallelismus zwischen der *Additionsfähigkeit* und der chemischen *Natur des Addenden* zu bestehen; chemisch ganz indifferente Verbb. treten leichter zu komplexen Verbb. zusammen als Verbb. von stark ausgeprägtem Charakter.

Zur *Best. des Schwefels im Thioharnstoff* und komplexen Derivaten desselben fügt man zur Substanz in einer 1 l-Porzellanschale, die mit einem Uhrglas bedeckt ist, tropfenweise kons. HNO_3 von der Ausgußöffnung aus mit einer Pipette zu, läßt die in der Kälte eintretende heftige Rk., ohne zu erwärmen, zu Ende gehen, gibt noch einige Tropfen kons. HNO_3 und kons. HCl zu, erhitzt zuerst mit aufgelegtem Uhrglas auf dem Wasserbad, dampft schließlich zur Trockne ein und bestimmt wie üblich als $BaSO_4$. (Chem.-Ztg. **31**. 1195—96. 30/11. 1907.) BLOCH.

Alfred Einhorn und **Heinrich von Diesbach**, *Über die Reduktion der Diäthylthiobarbitursäure.* Das *Veronal*, die *5,5-Diäthylbarbitursäure* ist (TAFEL u. THOMPSON, S. 121) elektrolytisch leicht reduzierbar, wird aber (Vff.) von Natriumamalgam kaum angegriffen oder bei längerer Einw. höchstens partiell in *Diäthylmalonsäure* und *Harnstoff* gespalten. — Auf die analoge *5,5-Diäthylthiobarbitursäure* (I) wirkt das Amalgam dagegen schon in der Kälte leicht ein; unter steter Entw. von H_2S und Freiwerden von *Ameisensäure* scheidet sich eine erhebliche Menge *Diäthylmalonamid*, $(C_2H_5)_2C(CO \cdot NH_2)_2$, ab, u. das Filtrat liefert beim Ansäuern eine wenig l. Verb. $C_{16}H_{28}O_4N_4$, in der Vff. das *Bisdiäthylmalonyltetraaminoäthan* (II.) vermuten; gel. bleibt, neben etwas Diäthylmalonsäure und deren Amid, das schon von TAFEL und THOMPSON aus der S-Verb. erhaltene *Desoxyveronal* (III.; stark lichtbrechende



Prismen aus wenig A.; F. 293°. — Verb. $C_{16}H_{14}O_2N_2 + HgCl_2$. Nadeln aus W.;

F. 215—218°). — Die Verb. II. krystallisiert aus verd. A. in kleinen Prismen, die 2 Mol. H_2O enthalten; die wasserfreie Substanz ist swl., schm. bei 340°, nimmt das Krystallwasser sehr leicht wieder auf u. wird weder von BECKMANNscher Mischung, noch von Salpetersäure oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4902—3. 28/12. [28/11.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

G. Gustavson, *Notiz über die Darstellung des Trimethylens nach meiner Methode* (vgl. WILLSTÄTTER und BRUCE, S. 123). Vf. erinnert an seine früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 300) mitgeteilte Methode zur Darst. von reinem *Trimethylen*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 512. 30/11. 1907.) POSNER.

N. Zelinsky, *Sprengung des Trimethylenringes bei der katalytischen Reduktion*. (Vgl. WILLSTÄTTER und BRUCE, S. 123; ZELINSKY, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 768.) Um das Verhalten des Trimethylenringes in ungesättigten Derivaten des Cyclopropans bei ihrer Reduktion nach SABATIER und SENDERENS zu prüfen, ging Vf. vom *Dimethylmethylencyclopropan* C_6H_{10}, wahrscheinlich = $\overline{CH_2\cdot CH_2\cdot C}:C(CH_3)_2$ aus (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2884. 3889; C. **1901**. II. 987 und **1902**. I. 110); Kp_{713}. 69—69,5° oder 71—71,5° (korr.); n_{17} = 1,4264 (vgl. ALEXEJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 420; C. **1905**. II. 403). Nach einmaligem Durchleiten der KW-stoffdämpfe mit H über Ni bei ca. 160° wurde die *Verbindung* C_6H_{14} erhalten, Kp_{732}. 59—59,5° oder 60,5—61° (korr.); d_4^{17} = 0,6583; n_{17} = 1,3727; Mol.-Ref. 29,65 (ber. 29,72). — Der Trimethylenring ist also gesprengt und Dimethylmethylencyclopropan in eines der Hexane, und zwar nach folgender Gleichung:

$$\overline{CH_2\cdot CH_2\cdot CH}\cdot CH(CH_3)_2 + H_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$$

wahrscheinlich in *2-Methylpentan* (*Äthylisobutyl*) verwandelt worden, dessen Kp. fast vollkommen mit dem des gewonnenen KW-stoffes übereinstimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4743—44. 7/12. [25/11.] 1907. Moskau. Lab. f. Organ. u. Analyt. Chemie d. Univ.) BUSCH.

N. Zelinsky und **J. Gutt**, *Zur Frage über die Konstitution des Cyclobutens*. Die Vff. gedachten, Cyclobutan durch Zers. von Cyclobutylmagnesiumchlorid mittels W. herzustellen. Sie teilen, nachdem WILLSTÄTTER u. BRUCE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3979; C. **1907**. II. 2039) die Synthese dieses KW-stoffs durchgeführt haben, jetzt Ergebnisse und Zahlen von der Darst. des Ausgangsmaterials mit.

Tetramethylendicarbonsäureester; Kp_{12}. 104—105°; D^{10}_4. 1,0554; D^{20}_4. 1,0456; n_{19} = 1,4346; Mol.-Refr. 49,82. — *Tetramethylencarbonsäure;* Kp. 195° (korr.); Kp_{15}. 96°; D^{20}_4. 1,0599; D^{11}_4. 1,0683; n_{19} = 1,4432; Mol.-Refr. 25,00; behielt nach Einw. von 1%igem $KMnO_4$ vollständig ihre Eigenschaften bei. — Die Vff. stellten das entsprechende Säurechlorid und Amid mit PCl_3 und NH_3 dar. — Das *Urethan*, $C_8H_{11}O_2N$ (I.), hat Kp_{12}. 95—96°; F. 19°; D^{20}_4. 1,0593; gibt bei der Dest. mit frisch gelöschtem Kalk *Tetramethylenamin* selbst vom Kp_{752}. 81,5°; D^{20}_4. 0,8328; D^{10}_4. 0,8422; n_{10} = 1,4363; Mol.-Refr. 22,28. — Zur Verwandlung in *Cyclobutanol*, C_4H_8O, wurde die wss. Lsg. des HCl-Salzes mit etwas überschüssiger KNO_2-Lsg. versetzt, mit HCl schwach angesäuert und gelinde erwärmt; Kp_{740}. 123°; D^{20}_4. 0,9159; n_{20} = 1,4328; Mol.-Refr. 20,42. — Bei der Oxydation dieses Alkohols mit Chromsäure entstand ein Öl vom Kp. 90—110°, das die Rkk. eines Aldehyds gab und sich mit Semicarbazid in ein *Semicarbazon* vom F. 216°

I.

$$\begin{array}{ll} CH_2\cdot CH_2 & OCH_3 \\ | \quad\;\; | & | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO & \end{array}$$

(unter Zers.) verwandelte. Das Semicarbazon zeigte nach der hydrolytischen Spaltung mit Oxalsäurelsg. und destilliert mit Wasserdampf keine Rk. mit fuchsinschwefliger S., jedoch die Mutterlaugen von der Krystallisation des Semicarbazons bei gleicher Behandlung. Es liegt somit eine teilweise Isomerisation des Cyclobutanols bei seiner Entstehung aus Amin und HNO_2 zu *Cyclopropylcarbinol* vor, wobei als Zwischenprod. *Dicyclobutan* auftreten muß. Bei den Bedingungen, unter

$$\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\cdot OH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH\cdot CH_2\\ CH\cdot CH\end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2\\ CH_2\end{array}\!\!>\!CH\cdot CH_2OH$$

welchen Willstätter und Bruce *Cyclobuten* erhalten haben, kann gerade Dicyclobutan entstehen, und alle beschriebenen Eigenschaften und Umwandlungen des Cyclobutens können auch in der bicyclischen Struktur dieses KW-stoffes Erklärung finden. Diese Struktur kommt den Vff. als die wahrscheinlichste vor. Dieses „Cyclobuten" stellte dann den einfachsten, bicyclischen KW-stoff vor; bei seiner Umwandlung in Cyclobutan und Butan muß als intermediäre Phase Methyltrimethylen entstehen:

$$\begin{array}{l}CH\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{array} + H_2 = \begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{array} \text{ und: } \begin{array}{l}CH_2\ CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{array}; \quad \begin{array}{l}CH_2\ CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{array} + H_2 = \begin{array}{l}CH_2\ CH_2\\ CH_2\ CH_2\end{array}.$$

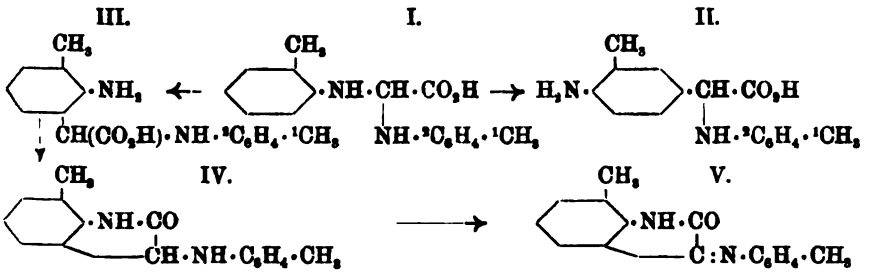
Durch einfache Spaltung der Trimethylenkette im Entstehungsmoment des Dicyclobutans erklärt sich die Anwesenheit von Butadien unter den Reduktionsprodd. — Zugunsten der Ansicht der Vff. dient auch die Tatsache der Umwandlung des Cyclobutanols unter dem Einfluß von HBr in 1,3-Dibrombutan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4744—49. 7/13. [25/11.] 1907. Moskau. Lab. f. organ. u. analyt. Chemie der Univ.) Bloch.

$$\begin{array}{l}CH\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{array} = \begin{array}{l}CH\ CH_2\\ CH\ CH\end{array}$$

Th. V. Barker, *Krystallographische Untersuchung der Dinitrobenzole und Nitrophenole. o-Dinitrobenzol* (bereits von Bodewig gemessen, Ann. der Physik **158**. 239), monokline Tafeln, 0,6112 : 1 : 0,5735 $\beta = 112°7'$. Unvollkommene, basale Spaltbarkeit. D^{17}. 1,565. — *m-Dinitrobenzol* (von Bodewig gemessen, l. c.), rhombische Tafeln, 0,5302 : 1 : 0,2855, negative Doppelbrechung, D^{17}. 1,546. — *p-Dinitrobenzol* (von Bodewig gemessen), monokline Prismen, 2,0383 : 1 : 1,0432, $\beta = 92°18'$. Hemidomatische Spaltbarkeit, D^{17}. 1,587. — *o-Nitrophenol* (von Groth bereits gemessen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **3**. 451), rhombische Prismen 0,873 : 1 : (0,60?), D^{14}. 1,484. — *Kaliumsalz des o-Nitrophenols*, $C_6H_4(OK)^1(NO_2)^2\cdot aq$ (gemeinsam mit R. C. Spiller), monokline Prismen, 2,3456 : 1 : 2,2691, $\beta = 102°48'$, orthopinakoidale Spaltbarkeit, sehr starke Doppelbrechung, D^{20}. 1,657. — *m-Nitrophenol*, monokline Tafeln nach der Basis, 1,8446 : 1 : ?, $\beta = 120°21'$, schwache Doppelbrechung, vollkommene basale Spaltbarkeit, D^{20}. 1,485. — *p-Nitrophenol*. Labile Modifikation: monokline kurze Prismen, 0,3398 : 1 : 1,3836, $\beta = 106°55'$, D^{16}. 1,495. — Stabile Modifikation: monokline, kurze Prismen 0,6594 : 1 : 0,8416, $\beta = 53°24'30''$, sehr starke Doppelbrechung, vollkommene basale Spaltbarkeit, D^{20}. 1,479. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 154—61. 17/12. 1907. Oxford.) Etzold.

Iwan Ostromisslensky, *Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und seine Homologen.* (I. Mitteilung.) Nach P. J. Meyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 925. 2261) gibt das o-Toluidin mit Dichloressigsäure die Di-o-toluidoessigsäure, während das p-Toluidin unter gleichen Bedingungen das p-Tolyl-p-methylimessatin, das nach Heller (Liebigs Ann. **332**. 247; C. **1904**. II. 698) auch aus Dichlor-p-acettoluid und p-Toluidin entsteht. Bei den letzteren Rkk. tritt als

Zwischenprod. das von DUISBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 190) isolierte p-Tolylamino-p-methyloxindol auf. Bei der Einw. von Dichloressigsäure auf Anilin wird nach HELLER eine Diaminostilbendicarbonsäure erhalten. Der Vf. hat das Verhalten der drei Basen gegen die S. von neuem untersucht und gefunden, daß die Umsetzung stets in derselben Richtung, und zwar in der bei p-Toluidin beobachteten verläuft. — Beim Erwärmen von o-Toluidin mit Dichloressigsäure auf dem Wasserbade wird ein Reaktionsprod. erhalten, dem durch kurzes Auskochen mit wenig absol. A. das *o-Tolyl-o-methylimesatin* (V.) entzogen wird. Diese Verb. krystallisiert aus A. in goldgelben Blättchen, schm. nach vorherigem Sintern bei ca. 225° unter Zers. u. wird beim Kochen mit kons. HCl in o-Methylisatin (F. 266°) und o-Toluidin gespalten. — Als Hauptprod. bei obiger Rk. entsteht die in A. wl. *o-Methylaminophenyl-o-toluidoessigsäure* (II.), die sich als identisch mit der *Di-o-toluidoessigsäure* von P. J. MEYER erwies, prismatische Nadeln aus viel h. A., F. 239—240° unter Zers., sll. in SS. und Alkalien. — Die S. läßt sich diazotieren, ihre Diazolsg. liefert mit alkal. β-Naphtholsg. einen Azofarbstoff, der aus A. oder Ä. in metallglänzenden Nadeln erhalten wird. — Mit Benzoylchlorid gibt die S. in $NaHCO_3$-Lsg. eine *Benzoylverb.*, die aus Ä. in Nadeln vom F. 110° krystallisiert. — Den Reaktionsverlauf erklärt der Vf. in der Weise, daß aus 2 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Dichloressigsäure zunächst die nicht isolierte Di-o-toluidoessigsäure (I.) entsteht, u. diese sich einerseits in die o-Methylaminophenyl-o-toluidoessigsäure (II.), andererseits in die dieser isomeren S. III. umlagert, welche dann über eine dem DUISBERGschen Zwischenprodukt analoge Verbindung IV. in das o-Tolyl-o-methylimesatin (V.) übergeht:



Beim p-Toluidin kann, wie dies auch tatsächlich der Fall ist, infolge der besetzten p-Stellung nur die o-Umlagerung stattfinden. Die Rk. zwischen p-Toluidin und Dichloressigsäure verläuft in der von MEYER angegebenen Weise. Das hierbei erhaltene *p-Tolyl-p-methylimesatin* geht bei der Verseifung in das *p-Methylisatin* über, dessen F. bei 187°, nicht wie BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2661; C. 1907. II. 223) angibt, bei 155° liegt. — Um die Stellung der Alkylgruppe in den Isatinhomologen zu ermitteln, werden diese mit Ätzkali geschm., wobei sie in die entsprechenden Anilinhomologen übergehen. So gibt p-Methylisatin das p-Toluidin u. o-Methylisatin das o-Toluidin. — Die vorzugsweise Umlagerung der Di-o-toluidoessigsäure in das entsprechende p-Amin ist vermutlich auch noch dadurch bedingt, daß sich der Bildung eines Komplexes, wie ihn Formel III. zeigt, wegen der Anhäufung von o-Substituenten sich ein sterischer Widerstand entgegenstellt. Es ist daher zu erwarten, daß beim Ersatz des o-Toluidins durch Anilin die entsprechende Umlagerung der Dianilidoessigsäure sich wenigstens teilweise in der o-Richtung leichter vollziehen würde. Der Vers. bestätigt diese Vermutung. Beim Erwärmen von Anilin (4 Mol.) mit Dichloressigsäure (1 Mol.) wird das *Phenylimesatin* in 24% Ausbeute erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4972—79. 28/12. [30/10.] 1907.)

SCHMIDT.

Ferd. Henrich und **W. Thomas**, *Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Glutaconsäure und Glutaconsäureester.* Bei der Umsetzung von 1 Mol. *Glutaconsäureester* mit 2 Mol. *Benzoldiazoniumsalz* in essigsaurer Fl. hatte HENRICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1666; C. **1902**. I. 1320) eine Verb. erhalten, die nach Bildungsweise und Eigenschaften der *Formazylacrylsäureester*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot N :)(C_6H_5 \cdot N : N \cdot)C \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$, sein konnte, deren Konstitution jedoch erst jetzt aufgeklärt wurde, nachdem der formulierte Ester durch Kuppelung von freier Glutaconsäure mit 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid und Behandeln des Na-Salzes der so gewonnenen *Formazylacrylsäure* mit Äthyljodid synthetisiert worden war und sich als verschieden von der älteren Verb. erwiesen hatte. — Die Umsetzung des Glutaconsäureesters mit Diazoniumsalz liefert nur unter bestimmten Bedingungen, im besonderen wenn man gut kühlt und beim Umlösen des Rohmaterials längeres Erwärmen der Bzl.-Lg.-Lsg. vermeidet, ein reines Prod.; in letzterem liegt das 3-Benzolazoderivat des Phenylhydrazons eines noch nicht bekannten Glutacononsäureesters, $C_2H_5OOC \cdot {}^3CH : {}^2CH \cdot {}^1CO \cdot COOC_2H_5$, vor, dessen Entstehung durch die folgende Formelreihe gedeutet wird:

$$C_2H_5O_2C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \xrightarrow{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl} C_2H_5O_2C \cdot CH : CH \cdot CH(\cdot N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5 \xrightarrow{\text{Umlagerung}} C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : C(\cdot N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$$

$$\xrightarrow{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl} C_2H_5O_2C \cdot CH(\cdot N : N \cdot C_6H_5) \cdot CH : C(\cdot N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$$

$$\xrightarrow{\text{Umlagerung}} C_2H_5O_2C \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH : C(\cdot N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5.$$

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird besonders durch die Feststellung gestützt, daß der *Monomethylglutaconsäureester*, $C_2H_5OOC \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, mit 2 Mol. Diazoniumsalz einen analogen Körper nicht gibt. — Das *Benzolazoglutacononsäureesterphenylhydrazon* spaltet leicht 1 Mol. Alkohol ab und geht in ein Pyridazonderivat über:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O_2C \cdot C{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad HC \\ C_6H_5 \cdot N : N \cdot C{-}CO \cdot OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5O_2C \cdot C{=}N \\ \quad\quad HC \\ C_6H_5 \cdot N : N \cdot C{-}CO \end{array} \!\!> N \cdot C_6H_5 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Ganz ähnlich wie Benzoldiazoniumchlorid wirken auch die Diazoniumsalze aus o- und p-Toluidin, sowie aus Chlor- und Bromanilinen auf essigsaure Lsgg. des Glutaconsäureesters ein; die hierbei entstehenden Verbb. krystallisieren ebenfalls hervorragend schön und zeigen auch den intensiven Diamantglanz des Benzoldiazoniumderivats; in der Farbennuance sind jedoch Unterschiede erkennbar: Die Toluidinabkömmlinge sind tief dunkelrot, das Anilinderivat hochrot, und die sich vom m- und p-Bromanilin ableitenden Hydrazone stark gelbstichig rot gefärbt. — Auch diese Substanzen verlieren beim Kochen ihrer alkoh. Lsgg. 1 Mol. $C_2H_5 \cdot OH$, die halogensubstituierten jedoch weniger leicht als die anderen.

Die *Formazylacrylsäure*, $C_{16}H_{14}O_2N_4$, krystallisiert aus A. in rotbraunen, verfilzten Nädelchen, die sich bei 160° verändern (B. eines roten Sublimats), aber erst bei 199° unter starker Gasentw. schm.; swl. in k. Bzl., Chlf., h. W.; ll. in h. Eg., A.; die blaugrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Stehen bald grün, dann schmutzig gelbgrün; mit sd. Sodalsg. erhält man eine gelbrote Fl., aus der beim Erkalten das wl. Na-Salz in dunklen, gelbglänzenden Blättchen ausfällt; das gleiche Salz bildet sich mit NaOH bereits in der Kälte. Auch das K-Salz ist swl. Das dunkle, feinkörnige Ag-Salz ist in Ammoniak l. und zers. sich beim Aufbewahren in der wss. Lsg.; ammoniakal. Silberlsg. nimmt die S. mit violetter Farbe auf u. scheidet beim Erwärmen einen Ag-Spiegel ab. — Der *Äthylester*, $C_{18}H_{18}O_2N_4$, wurde durch zweistünd. Kochen des Na-Salzes der S. mit C_2H_5J in A. erhalten; dunkelrote, gold-

glänzende Nädelchen aus verd. A.; F. 123°; ll., außer in k. Lg.; die blaugrüne *Lsg.* in konz. H_2SO_4 entfärbt sich schon innerhalb einiger Minuten; wss. Alkalien verseifen erst beim Kochen unter Abscheidung des wl. Na-Salzes der S. — *3-Benzolazoglutaconondsäurephenylhydrazon*, $C_{21}H_{22}O_4N_4$. Hochrote, rhombisch-sphenoidische Krystalle aus Bzl.-Lg.; schm. nach vorangehendem Sintern bei 117° unter Gasentw.; sll. in Chlf., CS_2, Bzl., wl. in k. Lg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blaugrün, später dunkel gelbrot; unl. in verd. H_2SO_4, sowie k. Alkali. — Beim Erhitzen über den F., sowie bei einigem Kochen der konz. alkoh. Lsg. geht das Hydrazon in *1-Phenyl-5-benzolazopyridazon-(6)-carbonsäureester-(3)*, $C_{19}H_{16}O_2N_4$, über; braungelbe Kryställchen, die bei 159° sintern und bei 163—164° schm.; wl. in k. A., Eg., sll. in Chlf., ll. in Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4924—30. 28/12. [3/12.] 1907.) STELZNER.

Amedeo Colombano, *Esterifizierung der Oxyazoverbindungen mittels Dimethylsulfats.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 471—82. — C. **1908**. I. 23. 126.) ROTH-Cöthen.

K. A. Hofmann und **K. Ott**, *Zur Kenntnis der Sulfoxyde und Sulfine.* Beim Studium des Verhaltens von Thionylchlorid gegen Ferrochlorid und Ferrichlorid erhielten die Vff. beim Fällen von Lsgg. durch Ligroin aus amerikanischem Petroleum sofort ein rotviolettes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Öl. Wandten sie statt des Lg. Heptan, gleichfalls aus amerikanischem Petroleum stammend, an, so erhielten sie eine gut krystallisierende Verb. $C_{14}H_{14}OS \cdot FeCl_3$, die sich als Ferrichloridditolylsulfoxyd erwies und auch aus *Toluol, Thionylchlorid und $FeCl_3$* erhalten wurde. Sie konnten auch das *V. von Toluol (oder Hydrotoluol?) im Heptan* aus amerikanischem Petroleum nachweisen durch Behandeln mit HNO_3—H_2SO_4 bei 15°, wobei Dinitrotoluol in einer Ausbeute von 3,6% entstand. Die *Anlagerung von $FeCl_3$ an Sulfoxyde* scheint ganz allgemein zu sein, denn auch aus Benzylsulfoxyd und $FeCl_3$, sowie aus Phenylsulfoxyd und $FeCl_3$, bezw. aus Benzol, Thionylchlorid und $FeCl_3$ entstehen ähnliche Körper mit ähnlichem Verhalten. — *Ferrichlorid* zeigte sich dann weiter für die B. und Charakteristik von C-Verbb. mit vierwertigem Schwefel brauchbar. Die Vff. erhielten aus Benzylsulfid und Benzylchlorid bei dreiwöchentlichem Stehen das bisher unbekannte Tribenzylsulfinchlorid nur in Spuren, in Ggw. von $FeCl_3$ aber in vorzüglicher Ausbeute; es wird in Form der Eisenchloridadditionsprodd. $(C_7H_7)_3SCl \cdot FeCl_3$ und $[(C_7H_7)_3SCl]_2 \cdot FeCl_3$ abgeschieden. Noch allgemeiner verwendbar erwies sich für die *Isolierung von Sulfinen* auch der aliphatischen Reihe *Ferrocyanwasserstoff.* Die Vff. stellten eine Anzahl solcher Ferrocyanidverbb. dar; es sind krystallisierte Salze, die in k. W. wl. sind, sich aus h. W. aber umkrystallisieren lassen. Die Wrkg. des $FeCl_3$ beruht auf der B. einer Additionsverb. zwischen $FeCl_3$ und dem Sulfide, deren Existenz man nachweisen kann an der eigentümlichen Farbenänderung, welche eine äth. Lsg. von $FeCl_3$ auf Zusatz von Benzylsulfid zeigt; es scheidet sich aus der äth. Lsg. auch allmählich Ferrochlorid ab. Wahrscheinlich ist das erste Prod. zwischen Sulfid und $FeCl_3$ eine Verb. $\frac{R_1}{R_2}>S<\frac{FeCl_2}{Cl}$, auf die dann das Benzylchlorid unter B. von Sulfinchlorid + Eisenchlorid wirkt. Ferribromid reagiert erheblich langsamer in diesem Sinne.

Experimenteller Teil. *Ferrichloriddi-p-tolylsulfoxyd*, $C_{14}H_{14}OS \cdot FeCl_3$; aus Heptan (Kp. 96,5—97,5°) und einer Lsg. von $FeCl_3$ in Thionylchlorid; aus Toluol, Thionylchlorid und $FeCl_3$; ziemlich spröder, undurchsichtig schwarzer, krystallinischer, gußeisenähnlicher Körper, F. 60,5°; zerfällt mit warmem W. u. mit NaOH in $FeCl_3$ und Tolylsulfoxyd; sll. in Chlf. mit rotvioletter Farbe. Absorptionsspektrum siehe Original. — Tribenzylsulfinverbindungen. *Monotribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid*, $C_{21}H_{21}Cl_4SFe = (C_7H_7)_3SCl \cdot FeCl_3$, aus 1 Mol. $FeCl_3$, gelöst

in wenig Ä., und einer Lsg. von 1 Mol. Benzylsulfid in 1 Mol. Benzylchlorid. Hellgelbgrüne, rhombenförmige Blättchen, häufig mit Zwillingsbildung (aus A.), F. 98,5°; ll. in Chlf. und Bzl., l. in Ä.; wird durch W. bald sera. in Tribenzylsulfinchlorid und $FeCl_3$; gibt mit wenig W. *Distribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid*, $C_{42}H_{42}Cl_5S_3Fe$ = $[(C_7H_7)_3SCl]_2FeCl_5$; entsteht auch aus Thionylchlorid und Benzylsulfid in Ggw. von $FeCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Darst. fügt man zur äth. Lsg. von 1 Mol. $FeCl_3$ 1 Mol. Benzylsulfid u. etwas mehr als 1 Mol. Benzylchlorid, läßt $^1/_2$ Stunde stehen u. schüttelt mit wenig W. durch. Rhombenförmige, dicktafelige, orangerote Krystalle mit glänzenden Flächen, F. 97—107° unter Zers.; wird durch W. schnell in $FeCl_3$ und Tribenzylsulfinchlorid gespalten; gibt mit Chlf. die Monoverb. — *Tribenzylsulfinchlorid-Platinchlorid*, $C_{42}H_{42}Cl_2S_3 \cdot PtCl_4$ = $[(C_7H_7)_3S]_2Cl_6Pt$; entsteht aus der wss. Lsg. von Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichloridverbb. u. H_2PtCl_6. Rötlichweißes Krystallpulver; F. 186°; unl. in W.; wl. in A. und Ä. — *Tribenzylsulfinjodid*, $C_{21}H_{21}JS$ = $(C_7H_7)_3SJ$; entsteht in geringer Menge beim Erhitzen äth. Lsgg. von äquimolekularen Mengen von Benzylsulfid und Benzyljodid; entsteht aus der durch wenig überschüssiges NH_4OH vom Fe befreiten Lsg. der Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchloridverbb. und einer kons. Lsg. von KJ. Hellgelbes, an der Luft bräunlich werdendes Pulver vom F. 75°; ll. in Chlf. unter teilweisem Zerfall (auch beim Erwärmen mit Bzl.) in Benzylsulfid und Benzyljodid. — *Tribenzylsulfinferrocyanid*, $C_{27}H_{24}N_6SFe$ = $(C_7H_7)_3SFe(CN)_6H_3$, entsteht aus der durch NH_4OH vom Fe befreiten Lsg. des Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorids und überschüssiger, mit H_2SO_4 angesäuerter, klarer Ferrocyankaliumlsg.; weiß, feinpulverig, krystallinisch, sera. sich bei 180°, ohne zu schm.; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Gemischte Sulfine. *Dibenzylbenzoylsulfinferrocyanid*, $FeCy_6(H_2)S(COC_6H_5)(C_7H_7)_2$; aus 1 Mol. Benzylsulfid, gelöst in Ä., 1 Mol. Benzoylchlorid und 1 Mol. $FeCl_3$; man fällt nach einigem Stehen mit verd. NH_4OH das Fe aus und versetzt das Filtrat mit angesäuerter Ferrocyankaliumlsg.; weißer Nd. — Ferner ließen die Vff. auf Benzylsulfid Tertiärbutylchlorid, auf Äthylsulfid Tertiärbutylchlorid u. Benzylchlorid bei Ggw. von $FeCl_3$, sowie auf Benzylsulfid u. Äthylsulfid Äthylbromid bei Ggw. von $FeBr_3$ wirken u. stellten die Ferrocyanide her; sie analysierten: *Dibenzyltertiärbutylsulfinferrocyanid*, $(C_7H_7)_2(C_4H_9)S \cdot FeCy_6H_3$; *Diäthyltertiärbutylsulfinferrocyanid*, $(C_2H_5)_2(C_4H_9)S \cdot FeCy_6H_3$; *Diäthylbenzylsulfinferrocyanid*, $(C_2H_5)_2(C_7H_7)S \cdot FeCy_6H_3$; *Dibenzyläthylsulfinferrocyanid*, $(C_7H_7)_2(C_2H_5)S \cdot FeCy_6H_3$, u. *Triäthylsulfinferrocyanid*, $(C_2H_5)_3S \cdot FeCy_6H_3$. Diese Körper sind mit Ausnahme des Triäthylsulfinferrocyanids in k. W. wl. Salze, die sich zum Teil aus h. W. umkrystallisieren lassen; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4930—36. 28/12. [4/12.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BLOCH.

Herman Decker u. **Otto Koch**, *Notiz zur Methylierung des Vanillins mittels Methylsulfat*. Da bei der Methylierung des Vanillins die Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes, und der Umstand, daß bereits gebildeter *Veratrylaldehyd* durch Alkali weiter verändert und verunreinigt wird, hinderlich ist, empfehlen Vff., Kalilauge anstatt Natronlauge zu nehmen und dieselbe allmählich in ein Gemisch von Methylsulfat u. Vanillin zu bringen, so daß niemals Alkali oder Alkalisalz in nennenswerter Menge in der Reaktionsmasse sich befinden kann. Die Ausbeute beträgt 97% der Theorie auf Methylsulfat berechnet. Die 5—10% unausgenutztes Vanillin können aus der alkal. Fl. zurückgewonnen werden. Die allgemein bei der *Methylierung von Phenolen* anzuwendende Methode hat den Vorteil, daß man den Gang der Rk. durch die Regulierung der Hinzugabe des Alkalis vollkommen in der Hand hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4794—95. 7/12. [21/11.] 1907. Grunewald.) BUSCH.

Hermann Emde, *Welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare einfache*

Kohlenstoff-Stickstoffbindung? Mit Bezug auf die kürzlich erschienene Arbeit von E. MOHR (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 549; C. **1907**. II. 580) teilt Vf. ein Beispiel mit, daß die leichte Abspaltung von Stickstoff auch durch eine nicht unmittelbar benachbarte C : C-Bindung bewirkt werden kann. Wie Vf. früher (Arch. der Pharm. **244**. 289; C. **1906**. II. 1420) gezeigt hat, wird *Styryltrimethylammoniumchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH_2N(CH_3)_3Cl$, durch Natriumamalgam in fast neutraler Lsg. in Phenylpropylen, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, und Trimethylaminchlorhydrat gespalten. Wird aber die Styryldoppelbindung z. B. durch Anlagerung von HOCl abgesättigt, so erhält man Verbb., in denen sich der Stickstoffkomplex nicht mehr abspalten läßt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 509—11. 30/11. [23/10.] 1907. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. für pharmaceut. Chemie u. Nahrungsmittelchemie.) POSNER.

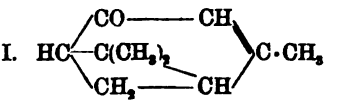
I. **Schindelmeiser**, *Über das Camphen aus dem Öl der Abies sibirica.* (Vergl. Chem.-Ztg. **31**. 759; C. **1907**. II. 908.) Es wurde noch ein interessantes *Camphen* durch Behandlung von d-Pinenmonochlorhydrat mit Kaliumphenolat gewonnen, das sich in großen regulären Krystallen aus der Fl. ausschied und mit übergeht. Die Krystalle waren halogenfrei, optisch-inaktiv u. schmolzen bei 39—40°. (Chem.-Ztg. **31**. 1198. 30/11. 1907. Dorpat.) BLOCH.

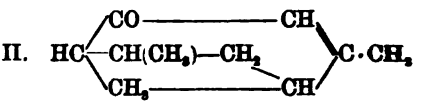
Ossian Aschan, *Zur Kenntnis des Santens.* Ein *sibirisches Fichtennadelöl* lieferte beim Destillieren einen erheblichen, unter 145° sd. Vorlauf, in welchem Vf. das Pinolen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2750; C. **1907**. II. 335) vermutete; bei weiterem Fraktionieren ging der Kp. jedoch auf 140° herab, und das so gereinigte Prod. erwies sich nunmehr mit dem von MUELLER (Arch. der Pharm. **238**. 366; C. **1900**. II. 479) im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles entdeckten *Santen* identisch. Das sibirische Fichtennadelöl enthält (neben *l*-Pinen, *l*-Camphen, Phellandren, Dipenten u. *l*-Bornylacetat) 3—4% Santen; mit Hilfe der charakteristischen blauen Nitrosylchloridrk. konnte dieser KW-stoff dann noch im *Nadelöl der deutschen Fichte* (*Pinus picea*) und *Edeltanne* (*Abies excelsa*), sowie in einem *schwedischen Fichtennadelöl* nachgewiesen werden, indem 1% des betr. Öles an einer gut wirkenden Kolonne abdestilliert u. mit Äthylnitrit, Essigsäure u. HCl nach WALLACH geprüft wurde. Das Santen verbrennt sehr schwer u. nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf, so daß Vf. anfänglich, ebenso wie MUELLER, auf $C_{15}H_{18}$ stimmende Zahlen fand; doch geht aus den späteren Analysen des Vfs., ebenso wie aus denen von SEMMLER (S. 131), ferner aus den Bestst. der DD. u. dem optischen Verhalten hervor, daß ein bicyclischer KW-stoff C_9H_{14} mit einer Doppelbindung vorliegt. Die Hydratation führte zu einem Alkohol $C_9H_{15} \cdot OH$, dem *Santenol*, das viele Ähnlichkeit mit dem von SEMMLER u. BARTELT (S. 44) beschriebenen π-Norborneol, resp. π-Norisoborneol zeigt; inwieweit jedoch Identität vorliegt, u. wieviel Wahrscheinlichkeit den SEMMLERschen „experimentell nur ungenügend begründeten" Formeln für das Santen u. seine Derivate beizumessen ist, soll erst die weitere Unters. zeigen.

Santen aus sibirischem Fichtennadelöl: Kp. 140° (F. i. D.); D^{15}. 0,8698; $n_D^{19,5}$ = 1,46960; Mol.-Refrakt. 38,79, berechnet für C_9H_{14} 38,93 (für ein von ihm aus *ostindischem Sandelholzöl* abgeschiedenes Santen ermittelte Vf. folgende Konstanten: Kp. 140°; D^{15}. 0,8708; $n_D^{17,5}$ = 1,4688; Mol.-Refraktion 39,00). Der Geruch des Santens erinnert an Pinen und Camphen, ist aber viel unangenehmer. — Das *Nitrosochlorid*, $C_9H_{14}ONCl$, scheidet sich beim Ausfrieren der konz. alkoh. Lsg. in schön blauen bis grünblauen Krystallen vom F. 109—110° unter Zers. ab; innerhalb einiger Stunden geht es durch Polymerisation in ein farbloses Prod. über, das sich bei 80—90° wieder blau färbt und dann auch den F. der monomolekularen Substanz zeigt. — Das *Santennitrosit* erhält man in reinem, hydrochloridfreiem Zustande nur dann, wenn man mit einer Kältemischung abkühlt u. die konz. HCl

in die untere, aus wss. Nitritlsg. gebildete Schicht einfließen läßt; nach dem Stehen über Nacht hinterläßt die lichtblaue Ä.-Lsg. dann ein grünblaues Krystallpulver, das sich beim Umlösen aus A. oder PAe. in bei 124—125° unter stürmischer Gasentw. schm. Krystalle verwandelt. — Weit weniger zur Charakterisierung des Santens geeignet ist das sogen. *Santentribromid*, das sich stets neben viel öligen Beimengungen bildet, beim Umlösen aus Chlf. in etwas klebrige, bei 77—78° schm. Krystalle übergeht und wohl nicht einheitlich ist. — *Santenhydrochlorid*, $C_9H_{15}Cl$, entsteht leicht beim Einleiten der berechneten Menge HCl in eine gut gekühlte, konz., äth. Lsg. des KW-stoffs; dem Pinenhydrochlorid sehr ähnliche, ebenfalls etwas klebrige Krystalle aus Ä.; F. 80—81°; leicht flüchtig; riecht nach unreinem Camphenhydrochlorid; gab beim Kochen mit Anilin das Santen zurück. — Bei der Anlagerung von Essigsäure nach BERTRAM u. WALBAUM liefert der KW-stoff das *Santenolacetat*, $C_9H_{15}\cdot O\cdot COCH_3$, als eine dem Isobornylacetat ähnliche, aber angenehmer riechende Fl., die nicht ganz konstant siedete. Kp_9. 88—89°, Kp. 215 bis 219°; D^{20}_4. 0,9871; n_D^{19} = 1,45929; Mol.-Refraktion 50,43, ber. für Ester $C_{11}H_{18}O_2$ 50,40. — Das durch Verseifen des Acetats gewonnene *Santenol*, $C_9H_{16}O$, ging größtenteils bei 195—196°, zu etwa $^1/_3$ jedoch erst bei 196—198° über und scheint demnach ein Gemisch zweier, vermutlich stereoisomerer Verbb. zu sein. Da auch die Essigsäureanlagerung an das Camphen neben Isobornyl- auch Bornylacetat ergibt, dürfte bei allen *Hydratationen unsymm. Moleküle*, bei welchem sich ein neues asymm. System bildet, mit dem Auftreten zweier Isomerer gerechnet werden müssen. — Das rohe Santenol schm. bei 80—81°; nach dem mit starkem Substanzverlust verbundenen Umlösen aus Lg. von 0° wurden große, wasserhelle Tafeln oder undeutliche Prismen vom F. 97—98° erzielt, die in allen Solvenzien sll. waren. — Das ebenfalls ll. *Phenylurethan* erhielt Vf. aus Lg. von 0° (wobei die Hauptmenge fl. blieb) in Nadeln vom F. 61—62°. — Bei der *Oxydation des Santenols* resultierte in schlechter Ausbeute ein nach Önanthol riechendes *Keton*, dessen etwas über 190° sd. Hauptfraktion Krystalle vom F. 58—59° absetzte. — *Semicarbason*. Kurze, zusammengewachsene Prismen; F. 225—226°; swl. in Alkoholen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4918—23. 28/12. [Nov.] 1907. Berlin.) STELZNER.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.* (*Aufklärung der Konstitution des Umbellulons*, $C_{10}H_{14}O$.) Nachdem es SEMMLER und BARTELT (S. 365) gelungen war, das Santen in Abkömmlinge des Bicyclo-(2,2,2)-octans zu verwandeln, hat sich Vf. mit dem im *ätherischen Öl der Umbellularia californica Nutt.* vorkommenden *Umbellulon* beschäftigt, weil für dieses Keton von TUTIN (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1104; **91**. 271; C. **1906**. II. 952; **1907**. I. 1256. — Vgl. auch: POWER, LEES, Proceedings Chem. Soc. **20**. 88; C. **1904**. I. 1607; LEES, Journ. Chem. Soc. London **85**. 629; C. **1904**. II. 332) die Formeln I. oder II.





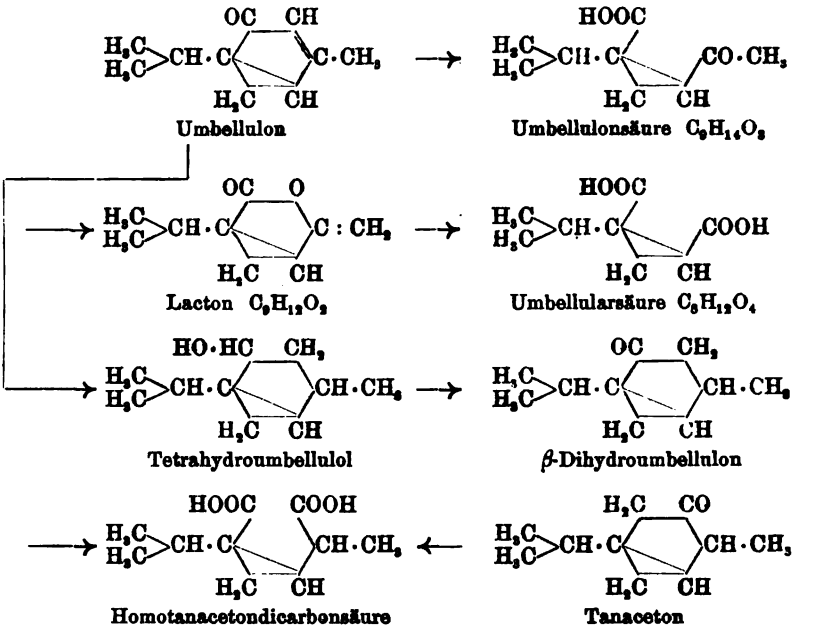
angenommen werden, und zwar vorzugsweise die letztere, in der ebenfalls die charakteristische 2-Kohlenstoffbrücke vorhanden ist. Schon bei dem Vergleich der physikalischen Konstanten zeigten sich jedoch erhebliche Unterschiede, und die chemische Unters., die allerdings mit nur 100 g Umbellulariaöl durchgeführt werden mußte, ließ dann mit Sicherheit erkennen, daß im Umbellulon gar kein Bicyclooctan-, sondern ein *Bicyclo-(0,1,3)-hexan-Abkömmling* vorliegt, der zum Tanaceton in naher Beziehung steht. — Das durch fraktionierte Dest. im Vakuum gereinigte *Umbellulon* zeigte folgende Konstanten: Kp_{10}. 93—98°; D^{20}. 0,958; n_D = 1,4895;

α_D (100 mm-Rohr) = −31° 30′; Mol.-Refr. 45,19, ber. für Keton $C_{10}H_{14}O$ ⊩ 43,72. — Bei der Reduktion mit Natrium + A. entsteht durch Addition von 4 H *Dihydroumbellulol*; Kp_{10}. 91—93°; D^{20}. 0,931; n_D = 1,47348; α_D = −27° 30′; Mol.-Refr. 4648, ber. für Alkohol $C_{10}H_{16}O$ 45,45. — Von CrO_3 in Eg. wird das Carbinol zum *β-Dihydroumbellulon* oxydiert; Kp_{10}. 83—87°; D^{20}. 0,928; n_D = 1,45862; α_D = −30° 30′; Mol.-Refr. 44,72, ber. für Keton $C_{10}H_{16}O$ 44,20. — *Semicarbason*, $C_{10}H_{16}$: $N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Krystalle aus wenig Methylalkohol; F. 150°. — Daß im *β-Dihydroumbellulon* eine CO- und CH_2-Gruppe benachbart stehen, ließ sich durch die Darst. einer Oxymethylen- und Benzalverb. beweisen. Das *Oxymethylenderivat* bildete sich bei langsamem Zutropfen von Isoamylformiat zu einer ätherischen, Na enthaltenden Lsg. des Ketons bei 0°, Zufügen von Eiswasser nach 12-stdg. Stehen des Gemisches und Ansäuern der zuvor ausgeätherten alkal. Fl. mit verd. Essigsäure; Kp_{10}. 105—107°; D^{18}. 1,001; n_D = 1,49097; Mol.-Refr. 52,13, ber. für Oxymethylenverb. $C_{11}H_{16}O_2$ ⊩ 49,84 (das in diesem Fall ganz besonders große Inkrement ist darauf zurückzuführen, daß das an und für sich schon erhebliche Inkrement des Tanacetontypus hier durch die Nachbarstellung zwischen Carbonyl und Doppelbindung und außerdem — wie beim Sabinen — noch durch die Kuppelung von >CH·OH mit dem Kern durch eine zweite Doppelbindung vergrößert wird); färbt sich mit $FeCl_3$ violettrot. — Das *Benzal-β-dihydroumbellulon* wurde durch Kondensation des Ketons mit Benzaldehyd mittels $NaOC_2H_5$ in A. von 0° erhalten; *Blättchen*, F. 81—82°; Kp_9. 185—188°; D^{20}. 1,030; n_D = 1,574; Mol.-Refr. 76,89, ber. für Benzalverb. $C_{17}H_{20}O$ ⊩ 72,63 (also auch hier ein enormes Inkrement).

Wurde das Oxymethylen- oder Benzalderivat des β-Dihydroumbellulons mit $KMnO_4$ in etwas W. enthaltendem Aceton oxydiert, so bildete sich *d-Homotanacetondicarbonsäure*, die, aus W. umgel., bei 146—147° schm. und in ca. 20%ig. methylalkoh. Lsg. im 100 mm-Rohr +2° 30′ drehte. — Bei Verwendung des Benzalderivats zur Oxydation war die Trennung der Dicarbonsäure von gleichzeitig entstehender Benzoesäure sehr schwierig, gelang aber schließlich durch Verestern mit HCl in Methylalkohol; hierbei liefert die Homotanacetondicarbonsäure nur kleine Mengen des *Dimethylesters*, $C_8H_{14}(COOCH_3)_2$ (Kp_{10}. 148—153°) und vorwiegend den *sauren Ester* $C_8H_{14}(OH)(OCH_3)$; dieser, ein zähfl., durch alkoh. KOH verseifbares Öl, geht beim Behandeln des Gemisches mit Soda allein in Lsg., während der neutrale Dimethylester, sowie der Benzoesäureester im Ä. zurückbleiben. — Die vergleichshalber aus dem d-Tanaceton bereitetete *l-Homotanacetondicarbonsäure* schm. ebenfalls bei 146—147°. — In h. W. vereinigten sich die beiden aktiven Formen, die für sich in identischen drusenförmigen Krystallen erhalten werden, zu derberen Nadeln vom F. 179°; letztere stellen die *racemische Homotanacetondicarbonsäure* dar, die sich auch durch Schmelzen eines äquimolaren Gemenges von *d-* und *l-Säure* bildete.

Die *Beziehungen zwischen Umbellulon und Tanaceton* ergeben sich aus der nachstehenden Übersicht, aus welcher hervorgeht, daß in beiden Reihen durch Kombination eines 5 Ringes mit einem 3-Ring hervorgegangene Systeme vorliegen, daß aber beim Umbellulon die CO-Gruppe in der Menthon- und beim Tanaceton in der Carvonstellung steht. Außerdem weist jedoch das Umbellulon neben der CO-Gruppe eine Doppelbindung auf, während Tanaceton eine gesättigte Verb. ist; durch diese Doppelbindung kommt das Umbellulon auch in genetische Beziehungen zum Sabinol und Sabinen. — Zu bemerken ist ferner, daß Umbellulon nach POWER und LEES mit 2 Mol. Semicarbazid reagiert, von welchen es eines an die Doppelbindung im Kern anlagern dürfte, während eine Addition dieser Art (vgl. RUPE und HINTERLACH, S. 350) sich sonst nur bei aliphatischen oder solchen aromatischen Ketonen findet, deren Doppelbindung in der Seitenkette steht. — Die Überführbarkeit der *Umbellulonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, in das Lacton $C_9H_{12}O_2$ durch Er-

hitzen spricht für die Tanacetonformel des Vfs., nach welcher eine substituierte Lävulinsäure vorliegt, während, falls die KONDAKOWsche Tanacetonformel richtig wäre, es sich um eine γ-Ketonsäure handeln müßte, von welcher eine Isomerisation



solcher Art kaum zu erwarten wäre. — Die von TUTIN festgestellte vollkommene Reduzierbarkeit der Umbellulonsäure mit Na + A. verläuft ebenso wie beim Sabinenketon unter Aufspaltung des Dreirings; die CO-Gruppe erleichtert mithin in ganz gleicher Weise die Aufspaltung des Dreirings, wie sie die Reduktion einer zu ihr ebenfalls in Nachbarstellung befindlichen Doppelbindung ermöglicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 5017—23. 28/12. [Anfang Dezember] 1907. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Roure-Bertrand Fils, *Beiträge zur Untersuchung der ätherischen Öle. Ätherisches Öl aus dem Sandelholz von Port-au-Prince.* Das in einer Ausbeute von 3,8% gewonnene Öl besaß das $[\alpha]_D = +47°4'$, die D^{15}. 0,9799, war l. in 3 Vol. 70%ig. A. und enthielt 0,4% Ester und 44,1% Gesamtalkohol, berechnet als Linalylacetat, bezw. Linalool. Der Geruch wies eine gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen des Cedernholzöles auf. — *Äth. Öl aus dem Linaloesamen:* $[\alpha]_D = +1°30'$, nach der Acetylierung $= -3°12'$, D^{15}. 0,8883, l. in 1,5 Vol. 70%ig. A., VZ. 29,2, Ester (als Linalylacetat berechnet) 10,2%, VZ. nach der Acetylierung 164,5, Gesamtalkohol (als Linalool berechnet) 51,6%. Die Hauptfraktion des Öles zeigte einen ausgesprochenen Geruch nach Linalool; möglicherweise handelt es sich hier um das d-Linalool. — *Dest. der Lavendel:* Vff. bestätigen die Beobachtung von SCHIMMEL & Co., wonach die Dest. mit Wasserdampf nicht nur höhere Ausbeuten, sondern auch ein an Estern reicheres Öl liefert, als die Dest. mit W. bei direktem Feuer. — *Äth. Öl aus Grasser Salbei:* Vff. warnen davor, aus den chemischen Analysen der äth. Öle übereilte Schlußfolgerungen zu ziehen, da Klima u. Boden oft einschneidende Veränderungen in den physikalischen und chemischen Konstanten hervorrufen können. 2 Ölproben

aus in Grasse angebautem u. selbst destilliertem Salbei zeigten folgende Konstanten: $[\alpha]_D = +6°\,8'$, $+6°\,27'$, D^{15}. 0,915, 0,916, VZ. 13,4, VZ. nach der Acetylierung 53,7, unl. in 10 Vol. 80%ig. A., l. in 1 Vol. 85%ig. A.; die Lsg. trübt sich auf Zusatz von mehr A. — *Äth. Öl aus der Tetranthera polyantha Var. citrata Nees:* 1. Öl aus der Rinde des zur Familie der Lauraceen gehörenden Baumes: $[\alpha]_D = +20°\,30'$, nach der Acetylierung $= +8°\,46'$, D^{15}. 0,8673, VZ. nach der Acetylierung 252,3, l. in 2 Vol. 75%ig. A., durch Zusatz von mehr 75%ig. A. wird diese Lsg. opalisierend, klar l. in 80%ig. A. in allen Verhältnissen. Enthält 8% *Citral*, 10% *Citronellal*, 56,5% Alkohole $C_{10}H_{18}O$ (*Geraniol*?), 2,4% Ester. — 2. Öl der Blätter: $[\alpha]_D = -12°\,30'$, nach der Acetylierung $= -4°\,20'$, D^{15}. 0,9013, VZ. nach der Acetylierung 104,7, l. in 1,5 Vol. 75%ig. A., auf Zusatz von mehr 75%ig. A. trübt sich diese Lsg., trübe l. in 8 und mehr Vol. 70%ig. A. Enthält 6% Citral, 21,2% Cineol, 31,3% Alkohole $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol?). — 3. Öl der Früchte; $[\alpha]_D = +12°\,44'$, nach der Acetylierung $= +10°\,14'$, D^{15}. 0,8872, VZ. nach der Acetylierung 172,5, l. in 4 Vol. 70%ig. A., auf Zusatz von mehr 70%ig. A. trübt sich diese Lsg., l. in 75%ig. A. in allen Verhältnissen mit einer leichten Opalescenz. Enthält 64% Citral, 19,4% Alkohole $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol?), 2% Ester. — *Äth. Öl aus der Magnolia Kobus D. C.* $[\alpha]_D = -1°\,20'$, D^{15}. 0,9432, l. in 1 Vol. 90%ig. A., nach Zusatz weiterer 3 Vol. A. trübt sich diese Lsg. Enthält *Citral* (ca. 15%), *Anethol* u. kleine Mengen von Estragol(?). (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] **6**. 15—32. Okt. 1907. Grasse.) DÜSTERBEHN.

I. Schindelmeiser, *Über russisches Terpentinöl und russisches Kienöl.* Bei der Unters. von russischem Terpentinöl aus Harz und russischem Kienöl hat Vf. bei beiden in der Pinenfraktion *Nopinen* isoliert, das nach der Oxydation mit $KMnO_4$ durch sein in W. wl. Na-Sals und die in W. verhältnismäßig wl. S. vom F. 126° identifiziert wurde. In beiden Ölen ist außerdem noch Silvestren und Dipenten enthalten. Im Kienöl findet sich neben Toluol und Cymol noch ein scharf riechender, chinonartiger Körper, der von Ätznatron und metallischem Na verharzt wird und die Gelbfärbung des Öles bewirkt; er reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Weiter sind gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe in ihm enthalten, einer mit dem Kp. 98—99°, der wahrscheinlich ein *Heptan* darstellt.

Zum Schluß erwähnt Vf., daß sich in der höchst sd. Fraktion des Kienöles ein Sesquiterpen — wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. eines Terpens — findet, mit Eigenschaften eines Sesquiterpens, wie sie in einer Mitteilung über Cadinen (vgl. Vf., Sitzungsber. der Naturforscher-Ges. Jurjew-Dorpat 1904, **14**. [I] 81) angegeben worden sind. Dieser Körper ist zweifellos identisch mit dem optisch-inaktiven KW-stoff, der das Cadinen im Cadöl begleitet. Auch der Ursprung wird wohl der gleiche sein. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Chem.-Ztg. **32**. 8. 1/1. Dorpat.) VOLLAND.

H. Rupe, *Über Curcumaöl.* Das Öl aus dem Rhizom von *Curcuma longa* ist 1882 von JACKSON u. MENKE untersucht worden, die darin einen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{16}O$, das *Turmerol*, auffanden und durch Oxydation daraus Terephthalsäure, Turmerinsäure, $C_{11}H_{14}O_3$, und Apoturmerinsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, erhielten. — Vf. ist zu wesentlich anderen Resultaten gekommen: Die von ihm benutzte Ölprobe lieferte bei der Dest. außer *Phellandren* (vgl. SCHIMMEL & Co., Halbjahresber. 1889. I.) keinen konstant sd. Anteil. Wurde es jedoch mit verd. NaOH gekocht, so bildete sich neben einer phenolartigen Verb. ein O-haltiger Körper, der weder Alkohol, noch Keton, Aldehyd oder S. ist; kocht man ihn (oder auch direkt das Curcumaöl) mit stärkerer Lauge, so geht er in ein optisch-aktives *Keton* $C_{15}H_{16}O$ vom Kp_8. 119—120° über. — *Semicarbason.* F. 119,5—120,5°. — *Oxim.* Flüssig; Kp_{11}. 159°. — Das Keton ergibt mit aromatischen Aldehyden gut krystallisierte

Kondensationsprodd. und wird von $KMnO_4$ vorwiegend zu *Terephthalsäure* und *p-Methylacetophenon* oxydiert, während bei der Einw. von Hypobromit eine *Säure* $C_{12}H_{16}O_2$ (F. 33—34°) und kleine Mengen einer *Oxysäure* $C_{12}H_{16}O_3$ (F. 150°) entstehen. Durch Weiteroxydieren mit $KMnO_4$ in der Kälte geht die bei 33° schm. S. in eine *Dicarbonsäure* $C_{12}H_{14}O_4$ (F. 228°) über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4909—10. 28/12. [2/12.] 1907. Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

Lüdy, *Oleum templinum und seine Darstellung.* Das *Templin-* oder *Tannenzapfenöl* ist, nachdem die Dest. von Wacholderbeerenöl im (oberen) Emmental aufgehört hat, das einzige äth. Öl, das in der Schweiz im Kleinbetriebe noch dargestellt wird. Man gewinnt es ausschließlich durch Dest. der grünen, im September gepflückten harz- und ölreichen Zapfen der Edel- oder Weißtanne (Abies pectinata DC.) in einigen Gegenden des Kantons Bern (im Emmental) und des Oberlandes. Die mit einem hölzernen Hammer zerschlagenen Zapfen werden bei Ggw. von W. in einer mit Helm versehenen, durch Holzfeuer direkt zu heizenden kupfernen Blase an der Sammelstätte der Zapfen nahen Orten, wo laufendes W. zur Verfügung steht, in primitiver Weise ausdestilliert; das aus W. u. äth. Öl bestehende Destillat wird in 3—4 l fassenden, stark ausgebauchten „Scheidgläsern" getrennt. 60 kg Tannenzapfen liefern etwa 400 g Öl, jedoch ist die Ausbeute je nach Witterung und Standort verschieden. Das Öl hat einen an Citronen u. Pomeranzen erinnernden, mitunter aber auch, wenn bei der Dest. unachtsam verfahren wurde, brenzlichen Geruch. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 818—19. 28/12. 1907.) HELLE.

Kurt Otto Gottlob, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschukarten.* Vf. berichtet über Unterss., die auf Veranlassung von HARRIES ausgeführt worden sind, um die scheinbaren Widersprüche aufzuklären, die zwischen früheren Unterss. von HARRIES (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1969; C. **1907**. II. 2052) und neueren Unters. von ALEXANDER (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1355; C. **1907**. I. 1795) bestehen. Die Verss. wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Von vier Kautschuksorten wurden je 2 g des rohen und des nach HARRIES durch Umfällen gereinigte Prod. in je 400 ccm Bzl. zur Quellung gebracht und mit über P_2O_5 getrockneten nitrosen Gasen, die zunächst aus As_2O_3 u. HNO_3 (D. 1,3) (Methode HARRIES) entwickelt worden waren, bis zur Dunkelgrünfärbung der Bzl.-Suspension behandelt. Nach 1tägigem Stehen wurde das Nitrosit abfiltriert, mit Bzl. abgepreßt und im Vakuum über H_2SO_4 und Paraffin getrocknet. Ein Teil davon wurde im Vakuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert (Nitrosit 1). Ein anderer Teil wurde in Essigester gelöst, aus dieser Lsg. mit Essigester-Ä. dreimal umgefällt und wie vorher getrocknet und analysiert (Nitrosit 2). Ein dritter Teil wurde gleichfalls in Essigester gelöst, in dieser Lsg. nochmals mit salpetriger S. behandelt und nun erst, wie Nitrosit 2, gereinigt und getrocknet und dann analysiert (Nitrosit 3). Die Ergebnisse dieser Analysen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß sich die Nitrosite 1 aus gereinigtem Kautschuk in ihrer Zus. im Mittel von den Nitrosaten ALEXANDERS noch wenig unterscheiden. Bei fortgesetzter Reinigung steigt der N-Gehalt der Nitrosite allmählich in demselben Maße, in dem ihr C-Gehalt fällt, so daß die gefundenen Mittelwerte der Nitrosite 3 aus gereinigtem Kautschuk vollkommen mit den berechneten Werten des HARRIESschen Nitrosits „c" $C_{10}H_{15}O_7N_3$ übereinstimmen. Etwas schlechter stimmen die Nitrosite aus rohem Kautschuk mit der berechneten Formel überein. Hand in Hand mit der Zunahme an N und der Abnahme an C aller Nitrosite bei fortlaufender Reinigung geht auch ein fortwährendes Ansteigen der Zersetzungspunkte.

Bei den in entsprechender Weise mit nitrosen Gasen aus HNO_3, D. 1,4, er-

haltenen Nitrositen ist der C-Gehalt im allgemeinen etwas höher, der N-Gehalt etwas geringer, als bei den mit HNO_3, D. 1,3, dargestellten. Dabei treten aber die beiden merkwürdigen Erscheinungen auf, daß manche Nitrosite 3 viel weniger N enthalten, als die entsprechenden Nitrosite 1, und daß in einem Falle die Nitrosite aus rohem Kautschuk bessere Resultate geben, als die aus dem gereinigten Prod. Diese Tatsachen lassen sich nur so erklären, daß bei der Einw. von N_2O_4 auf den Kautschuk in erheblichem Maße Nebenrkk. eintreten, die man zu leiten nicht ganz in der Hand hat. Für das Eintreten von Oxydationsrkk. spricht auch der Umstand, daß tatsächlich, wie ALEXANDER angegeben hat, bei der Entstehung der Nitrosite sich CO_2 abspaltet. Bei quantitativen Verss. wurde jedoch gefunden, daß sich nur ca. 0,3% des vorhandenen C als CO_2 abspaltet, während nach der ALEXANDERschen Nitrosatformel fast 9% des C als CO_2 abgespalten werden müßten.

Die Ergebnisse der Unters. werden vom Vf. in der folgenden Weise zusammengefaßt: 1. Bei der Behandlung von rohem oder gereinigtem Kautschuk verschiedener Herkunft mit salpetriger S. von verschiedenem Gehalt an N_2O_4 erhält man *Nitrosite*, die zwar zunächst voneinander mehr oder minder verschieden sein können, sich aber alle auf denselben einheitlichen Körper, das von HARRIES beschriebene Nitrosit „c" zurückführen lassen. 2. Die Annahme ALEXANDERs von der Existenz eines „Nitrosates" von der Formel $C_5H_{16}N_2O_6$ erscheint nicht genügend gestützt. 3. Um das „Nitrosit c" rein zu erhalten, muß man sich genau an die von HARRIES angegebene Methode halten. 4. Für die Ausführungen von technischen Analysen scheint es nicht sehr wesentlich zu sein, welche Zus. der nitrosen Gase man wählt, jedoch ist mit Rücksicht auf die konstantere Zus. der entstehenden Ndd. die Entwicklung aus As_2O_3 und verd. HNO_3 vorzuziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2213—21. 20/12. 1907. Chem. Inst. d. Univ. Kiel.) ALEXANDER.

Kurt Otto Gottlob, *Über Ozonide aus afrikanischen Kautschuksorten*. HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3985; C. **1906**. I. 238) hat gezeigt, daß die Ozonide aus Parakautschuk und aus Guttapercha bei der Zers. m. W. dieselben Spaltungsprodd., Lävulinsäure und Lävulinaldehyd, geben, daß aber die Mengenverhältnisse, in denen S. u. Aldehyd entstehen, verschiedene sind. Während 5 g Ozonid des Parakautschuks 2,3 g Aldehyd und 1—1,5 g S. geben, erhält man aus dem Ozonid der Guttapercha das umgekehrte Mengenverhältnis, 2,9 g S. und 1,3 g Aldehyd. HARRIES schließt daraus, daß in beiden Fällen die Spaltung des Ozonids nach verschiedenen Richtungen verläuft, und daß das Ozonid der Guttapercha mit dem des Parakautschuks nicht identisch, wohl aber stereoisomer ist. Stereoisomerie der beiden einfachen KW.-stoffe $C_{10}H_{16}$ ist aber, wenn die HARRIESsche Kautschukformel ihrem Wesen entspricht, ausgeschlossen. Es könnte nur sein, daß sich bei Kautschuk u. Guttapercha die Bestandteile, die einzelnen Dimethylcyclooctadiene, aus denen der hochmolekulare Körper sich zusammensetzt, sich nicht nur in verschiedener Anzahl, sondern auch in verschiedener Weise zu dem großen Komplex zusammenschließen. Durch diese Unterschiede im Zusammenschluß wären die Bedingungen zu den Stereoisomerien der Ozonide gegeben.

Vf. berichtet nun über Versuche, die das Verhalten der aus afrikanischen Kautschuksorten dargestellten *Ozonide* betreffen. Nach den von HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1195; C. **1905**. I. 1244) angegebenen Methoden wurden die Ozonide aus 8 westafrikanischen u. 8 ostafrikanischen Kautschuksorten hergestellt und deren Spaltungsprodd. quantitativ bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, daß sich die afrikanischen Kautschuksorten in bezug auf die Spaltungsweise ihrer Ozonide entschieden der Guttapercha nähern. Es wurde in allen Fällen mehr Lävulinsäure, als Lävulinaldehyd gefunden, u. zwar meist etwa doppelt soviel. Die durchschnittlichen Mengen der einzelnen Spaltungsprodd. von Ozo-

niden der ost- und westafrikanischen Kautschuksorten stimmen gut miteinander überein, so daß man, trotz gewisser Schwankungen zwischen einzelnen Arten, vielleicht in ihnen einen einzigen, wenigstens einander sehr ähnlichen Molekularkomplex annehmen kann. Die Mittelwerte für alle untersuchten Kautschukarten sind: 5 g Ozonid gaben 2,49 g Lävulinsäure, 1,29 g Lävulinaldehyd, 0,19 g Lävulinaldehydperoxyd 0,25 g unzersetztes Harz etc. Die Gesamtausbeute der Spaltungsprodd. betrug im Mittel 4,22 g. Die Ausbeuten schwankten bei Lävulinsäure zwischen 2,12 u. 2,90 g, bei Lävulinaldehyd zwischen 0,96 u. 1,74 g bei Lävulinaldehydperoxyd zwischen 0,00 u. 0,27 g, bei Unzersetztem, Harz etc. zwischen 0,10 u. 0,57 g, die Gesamtausbeute zwischen 3,80 u. 4,47 g.

Durch das verschiedene Verhalten der Ozonide scheint ein Weg gegeben zu sein, Parakautschukarten und afrikanische Sorten voneinander zu unterscheiden, ob aber die Versuchsergebnisse auch für die technische Verwertung von afrikanischem Kautschuk in irgend einer Beziehung von Einfluß sein können, läßt sich nur durch eingehende technische Verss. erproben. (Gummi-*Ztg.*, Dresden, **22**. 305—8. 20/12. 1907. Chem. Inst. d. Univ. Kiel. Sep. eingesandt von C. HARRIES.) ALEXANDER.

A. Kliegl, *Synthese des o-Nitrotriphenylmethans.* Während *m*- und *p*-Nitrotriphenylmethan durch Kondensation der betreffenden Aldehyde mit Bzl. bequem darstellbar sind, reagiert der *o-Nitrobenzaldehyd* mit *aromatischen KW-stoffen* in Ggw. von konz. H_2SO_4 zwar ebenfalls, doch deutet bereits die leichte Löslichkeit der Prodd. in der S. [m- und p-Nitrotriphenylmethan, wie auch Triphenyl- und Phenyldi-p-tolylmethan (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 85; C. **1905**. I. 441) sind in konz. H_2SO_4 unl.] darauf hin, daß die Rk. hier einen abnormen Verlauf nimmt. — Die Synthese des o-Nitrotriphenylmethans gelang dann schließlich nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. aus *o-Nitrobenzalchlorid* und Bzl. unter Zusatz von $AlCl_3$. Das Dichlorid $C_6H_4(NO_2)\cdot CHCl_2$ erhält man durch Einw. von PCl_5 auf in gekühltem Bzl. gel. o-Nitrobenzaldehyd, wenn man nach 4-stdg. Stehen des Gemisches den Rest des PCl_5 durch gelindes Erwärmen in Lsg. bringt, von den sich beim Erkalten ausscheidenden Nadeln abfiltriert, $POCl_3$ und Bzl. im Vakuum abdestilliert und den Rückstand durch Wasserdampfdest. reinigt. Ausbeute 70—75% der Theorie. Citrongelbe Fl., die im Kältegemisch zu Nadeln erstarrt, welche jedoch schon weit unterhalb Zimmertemperatur wieder schm.; Kp_{13}. 143—144°; riecht in der Kälte nicht unangenehm aromatisch, in der Hitze dagegen stark stechend; der Dampf greift die Schleimhäute an; bräunt sich am Licht; beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 bildet sich unter HCl-Entw. der o-Nitrobenzaldehyd zurück, doch erreicht die Ausbeute nur ca. 40% der Theorie, da gleichzeitig erhebliche Verharzung eintritt.

Bei der Einw. von PCl_5 auf den o-Nitrobenzaldehyd haben ZIMMERMANN und MUELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 997) einen in A. und Ä. unl. Körper beobachtet, der identisch mit dem oben erwähnten, in Nadeln krystallisierenden Nebenprod. sein dürfte. Die Substanz, die bei der geschilderten Arbeitsweise nur zu etwa 5% auftritt, wird zu 29% der Theorie erhalten, wenn man in eine Lsg. von o-Nitrobenzaldehyd in gut gekühltem Chlf. unter öfterem Schütteln langsam PCl_5 einträgt und nach 1-stdg. Stehen die ausgeschiedenen Nadeln abfiltriert (das Filtrat enthält ca. 25% o-Nitrobenzalchlorid und 29% unveränderten Aldehyd); sie ist als *α,α'-Dichlor-2,2'-dinitrodibenzyläther*, $C_6H_4(NO_2)\cdot CHCl\cdot O\cdot CHCl\cdot C_6H_4(NO_2)$, erkannt worden. [Aus dem *m*- und *p-Nitrobenzaldehyd* lassen sich analoge Derivate mit PCl_5 nicht darstellen, wohl aber, wenn man in einem indifferenten Solvens mit $POCl_3$ im Rohr auf 100° erhitzt.] — Der Dichlordinitrodibenzyläther krystallisiert am besten aus alkohol- und essigsäurefreiem Essigester; im Capillarrohr sera. er sich unscharf bei 180°; werden größere Mengen unter vermindertem Druck auf

etwa 200° erwärmt, so zerfallen sie unter HCl-Entw., partieller Verkohlung und B. von 45% o-Nitrobenzaldehyd. Letzterer entsteht auch, wenn man den Äther längere Zeit mit Eg. kocht. Bei Anwendung von A. gewinnt man dagegen das *o-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal*, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH(OC_2H_5)_2$, als grünlichgelbes Öl vom Kp_{12}. 154—156°, das durch Kochen mit verd. SS. leicht verseifbar ist. — Zur Umwandlung in *o-Nitrotriphenylmethan*, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)_2$, löst man das o-Nitrobenzalchlorid in thiophenfreiem Bzl. und trägt unter Kühlung sehr langsam $AlCl_3$ ein; nach 2—3-tägigem Stehen zers. man dann mit HCl-haltigem Eiswasser, schüttelt die Bzl.-Lsg. so oft mit konz. H_2SO_4 durch, als sich diese noch wesentlich färbt, und löst dann den beim Verdampfen des Bzl. hinterbleibenden Rückstand aus Äthyl- oder Methylalkohol um. Ausbeute 55—70% der Theorie. Täfelchen aus A., derbere Krystalle aus Lg.; F. 93—94°; ll. in Eg., h. A. und hochsd. Lg.; bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und alkoh. HCl entsteht das von BAEYER, VILLIGER und BASSET JUN. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3199; C. **1904**. II. 1471) bereits auf anderem Wege gewonnene *o-Aminotriphenylmethan*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4937—42. 28/12. [9/12.] 1907. Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) STELZNER.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Direkte Hydrierung der aromatischen Dione*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1086; C. **1907**. II. 291.) *Benzil*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, wird durch überschüssigen H in Ggw. von Ni bei 220—230° glatt in *Dibenzyl*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, F. 52°, verwandelt. Die gleiche Umwandlung erleidet auch das *Benzoin*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CO\cdot C_6H_5$, bei 210—220°. — *Benzoylpropanon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, geht bei der gleichen Behandlung bei 200° zu 80% in *Butylbenzol*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, Kp. 180°, über, während der Rest gespalten wird und einerseits Toluol, andererseits Propanon, bezw. Propanol-2 liefert. Außerdem bildet sich eine geringe Menge von *Hexahydrobutylbenzol*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1126—27. [9/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

J. Boes, *Über weitere Versuche, reines Inden darzustellen*. Bereits früher wurde festgestellt, daß Inden sich aus seinem Kondensationsprod. mit Benzaldehyd nicht wieder gewinnen läßt. Vf. hat die Isolierung des Indens aus seinen Verbb. versucht. Die Abscheidung des *Indennitrosits* gelingt leicht aus Lsgg. des Indens in Bzl., Ä., Cumaron, sowie direkt aus der entsprechenden Fraktion durch Schichten der Indenlsg. auf Natriumnitritlsg. und langsames Eintropfenlassen von verdünnten Mineralsäuren bei starker Kühlung. Durch Zers. des Nitrosits läßt sich das Inden nicht wiedergewinnen, weder durch Behandeln mit W., verd. SS., Alkalien, noch trockene Dest. — Bei der Reduktion mit Zn und HCl wird statt des Indens eine *Base* erhalten, die ein krystallinisches Pt- und Zn-Doppelsalz bildet. Sie ist mit Wasserdampf flüchtig und hat anscheinend keinen aromatischen Charakter.

Versa., eine Verb. des Indens mit Kalium darzustellen und aus dieser Inden zurückzugewinnen, verliefen erfolglos. Inden, in Bzl. gel. und mit der äquivalenten Menge KOH, bezw. metallischem Kalium bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Dauer erhitzt, lieferte nur polymeres Inden. Man ist somit bis auf weiteres bei Darst. des Indens auf die Pikrinsäureverb. angewiesen. (Apoth.-Ztg. **22**. 1137. 28/12. 1907.) VOLLAND.

E. Léger, *Umwandlung des Barbaloins in ein isomeres Aloin: das β-Barbaloin; Vorkommen des letzteren in verschiedenen Aloearten*. Wird Barbaloin 3 Stdn. auf 160—165° erhitzt, so verwandelt es sich zum Teil in β-Barbaloin, eine schwarzbraune, nicht krystallisierende M., die aber ein gut krystallisierendes *Tetrachlorderivat* liefert. Zur Darst. des letzteren kocht man das Rohprod. zunächst mit absol. A. aus, wodurch das unverändert gebliebene Barbaloin in Lsg. geht, löst

den unl. Rückstand (aus 2 g Barbaloin) in 10 ccm k. kons. HCl, trägt in die Lsg. nach und nach unter Kühlen 1 g pulverisiertes $KClO_3$ ein, wäscht das Reaktionsprod. mit W. und krystallisiert es aus 90%ig. A. um. Gelbe, prismatische Nadeln von der Zus. $C_{21}H_{16}O_9Cl_4 + 5H_2O$. — Die Umwandlung, welche das Barbaloin beim Erhitzen erleidet, kann sich nur auf den Methylaldopentoserest des Moleküls erstrecken; das β-Barbaloin muß also ein optisches Isomeres des Barbaloins sein.

Das β-Barbaloin findet sich, wie vom Vf. experimentell nachgewiesen worden ist, neben Barbaloin in der Cap-, Uganda- u. Socotrinaaloe, u. zwar in beträchtlich größerer Menge, als das Barbaloin. Behandelt man z. B. Capaloe direkt mit HCl und $KClO_3$, so erhält man aus 100 g Aloe 22—23 g eines Gemisches von Chlorbarbaloinen, während die Capaloe nur 5—6% krystallinisches Barbaloin enthält. Das *β-Brombarbaloin*, $C_{21}H_{16}O_9Br_4$, Nadeln aus 90%ig. A., ist in der Kälte schwerer l., als das Barbaloinderivat. — Bei der Behandlung der Cap- und Ugandaaloe mit HCl u. $KClO_3$ erhielt Vf. neben den Chloraloinen einen in gelblichweißen Nadeln krystallisierenden Körper von der Zus. $C_{11}H_4O_3Cl_4$, der sich in Eg. und A. mit citronengelber Farbe löst und möglicherweise ein *Tetrachloroxymethylnaphthochinon* vorstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1179—81. [9/12.* 1907.].) DÜSTERB.

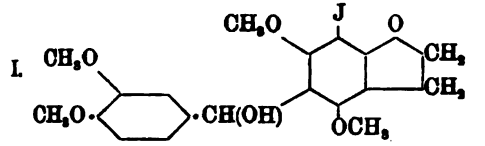
J. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe.* (Forts. von S. 137.) Obwohl Genistein, Phönicein und Curcumin Abkömmlinge homologer KW-stoffe sind, ist ihre Konstitution sehr verschieden, sowohl hinsichtlich der drei Verbb. selbst, als auch der anderen Farbstoffe gleichen Sättigungsgrades: Genistein u. Phönicein enthalten ein Oxydsauerstoffatom, Phönicein dazu eine Carboxylgruppe, während im Curcumin wohl eine Carboxylgruppe, aber kein Oxydsauerstoffatom vorkommt.

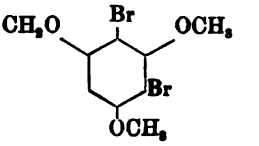
Weiterhin bespricht Vf. die Anthrachinone u. ihre Derivate, die als Farbstoffe von Wichtigkeit sind, u. ebenso die dem gleichen Sättigungsgrade entsprechenden Verbb., das Methanthrachinon, Phenanthren-, Reten- und Dithymoläthylenchinon. Besonders die Oxyderivate der Anthrachinone und ihre Äther bilden eine sehr wichtige Gruppe von Verbb., von denen eine beträchtliche Anzahl, die Vf. anführt, aus Pflanzen isoliert worden ist; von besonderem Interesse ist es, daß verschiedene dieser Oxyanthrachinone in einer und derselben Pflanze angetroffen werden. Den Oxyanthrachinonen entsprechende Oxyhydrochinone und deren Äther, sowie Chinhydronderivate sind unbekannt.

Zum Schlusse geht Vf. noch auf das Flavon und die sich von ihm ableitenden Oxy- und Methoxyderivate ein. (Pharmaceut. Review **25**. 370—78. Dez. 1907.) HELLE.

St. v. Kostanecki und **V. Lampe**, *Zur Kenntnis des Catechins.* Der mittels Dimethylsulfat leicht darstellbare *Catechintetramethyläther* (v. KOSTANECKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1868; C. **1902**. II. 51) eignet sich besonders gut zur *Charakterisierung der Catechine verschiedener Proveniens*, umsomehr, als er bequem in ein schön krystallisierendes Bromderivat (v. KOSTANECKI, KREMBS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2410; C. **1902**. II. 448; Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4011; C. **1907**. I. 259) zu verwandeln ist, aus welchem er durch Reduktion mit Zinkstaub + Alkali in sd. A. nahezu quantitativ zurückerhalten wird. — Den entsprechenden *Monojodcatechintetramethyläther* (I.) stellt man durch Eintragen mit etwas Jodsäure versetzter Jodtinktur in eine alkoh. Lsg. des Catechintetramethyläthers dar; Nadeln aus viel A., die bei 192—193° schm. und sich bei 205° zers.; Lsg. in kons. H_2SO_4 gelb, nach einigem Stehen violett. — Acetylderivat, $C_{21}H_{23}O_7J$. Zu Rosetten vereinigte Nadeln aus A.; F. 189°. — Durch Reduktion mit Zinkstaub u. Alkali wird auch die Jodverb. glatt in den Catechintetramethyläther zurückverwandelt. — Um zu prüfen, ob auch bei anderen Phloroglucinabkömmlingen das Halogen sich in gleicher Weise eliminieren läßt; haben Vff. den *Monobrommachurinpentamethyläther*

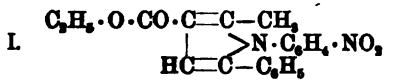
von CIAMICIAN und SILBER ebenfalls mit Zinkstaub + Alkali in A. behandelt; sie erhielten hierbei den auf dem gleichen Wege (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4015; C. **1907**. I. 260) auch aus dem Maclurinpentamethyläther selbst darstellbaren *Leukomaclurinpentamethyläther* (= *2,4,6,3',4'-Pentamethoxybenshydrol*). — Das sich beim Bromieren von *Phloroglucintrimethyläther* in Eg. bildende *Dibromderivat* (II.; Prismen aus A., F. 132—133°) ließ sich nach der beschriebenen Methode ebenfalls völlig glatt in das bromfreie Ausgangsmaterial zurückverwandeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4910—12. 28/12. [2/12.] 1907. Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

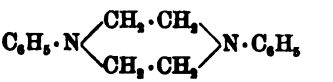
I. 

II. 

Amé Pictet u. **August Rilliet**, *Über die Kondensation von Pyrrol mit Formaldehyd und Methylenchlorid*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **24**. 575—85. — C. **1907**. I. 1261.) BLOCH.

W. Borsche u. **J. Camper Titsingh**, *Über die Synthese von Pyrrol- und Piperazinderivaten aus den drei Nitroanilinen*. Die Vff. haben mit Hilfe einiger einfach verlaufender Synthesen aus den drei Nitroanilinen Pyrrol- und Piperazinderivate darzustellen versucht. Entgegen der Angabe von PAAL gibt das o-Nitroanilin, ebenso wie seine beiden Isomeren, mit Phenacylacetessigester Pyrrolverbb., und zwar die *2-Methyl-5-phenyl-1-nitrophenylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (I.). — Während das Anilin je nach den Versuchsbedingungen mit Äthylenbromid nur das symm. Äthylendianilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, oder neben diesem das N-Diphenylpiperazin (II.) liefert, geben die drei Nitroaniline selbst unter den

I. 

II. 

für die B. der Piperazinverbb. günstigsten Bedingungen stets nur die *Äthylendinitroaniline*, $[NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2—]_2$. Bei dieser Rk. macht sich die durch die gegenseitige Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppen bedingte Änderung der Basizität insofern geltend, als mit Abnahme derselben von der m-Verb. über die p- zur o-Verb. die Ausbeuten sinken. Hierzu kommt bei dem o-Nitroanilin als weiteres, für die Rk. ungünstiges Moment die sterische Hinderung der NH_2-Gruppe durch die NO_2-Gruppe hinzu. — Nach HAUSDÖRFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1797; C. **89**. II. 454) gibt das Anilin mit Chloressigsäure und Na-Acetat Acetylphenylglycin, Phenylglycinanilid, Phenylglycinphenylglycin und Diphenyldiacipiperazin; unter gleichen Bedingungen werden aus dem m- und p-Nitroanilin nur je zwei Verbb., nämlich *Nitrophenylglycin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, neben wenig *Nitrophenylglycinnitroanilid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, erhalten. o-Nitroanilin wird unter gleichen Bedingungen fast gar nicht verändert; es wird nur zum kleinen Teil in *o-Nitrophenylglycin* umgewandelt.

Beim Kochen einer Eg.-Lsg. von m-Nitroanilin mit Phenacylacetessigester entsteht der *2-Methyl-5-phenyl-1-(m-nitrophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$ (Formel analog I.); citronengelbe, rhombische Tafeln aus A., F. 146—147°. — Die Nitroverb. wird in alkoh. Lsg. durch $SnCl_2$ + HCl auf dem Wasserbade zum *2-Methyl-5-phenyl-1-(m-aminophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{20}O_2N_2$, reduziert; Nadeln aus A., F. 145°, läßt sich in HCl-Lsg. diazotieren und mit Phenol

zu einer Oxyazoverb. (orangefarbene, ll. Flocken) kuppeln. — *2-Methyl-5-phenyl-1-(p-nitrophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$, aus p-Nitroanilin erhalten; gelbrote Tafeln, schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 116—117°. — Die der p-Nitroverb. entsprechende zers. *p-Aminoverb.* krystallisiert aus verd. A. in Nadeln vom F. 161—162°. — *2-Methyl-5-phenyl-1-(o-nitrophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$, aus o-Nitroanilin dargestellt. Gelbe Nadeln aus A., F. 96—97°. — Die dieser NO_2-Verb. entsprechende *Aminoverb.* ist sehr unbeständig und schm. nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. bei 109°.

Beim Erhitzen von m-Nitroanilin mit Äthylenbromid und krystallisiertem Na-Acetat auf ca. 150° entsteht das *s-Bis-m-nitrophenylaminoäthan*, $[NO_2 \cdot {}^3C_6H_4 \cdot {}^1NH \cdot CH_2-]_2$, rotes Krystallpulver, F. 206—208°; l. in Aceton und Anilin, sonst unl. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl auf dem Wasserbade gibt die Nitroverb. das *s-Bis-m-aminophenylaminoäthan*, dessen *Tetraacetylverb.*, $C_{14}H_{14}N_4(CO \cdot CH_3)_4$, aus verd. A. in Nadeln vom F. 272° krystallisiert. — Aus dem Bisnitrophenylaminoäthan wird durch Erhitzen mit Äthylenbromid und krystallisiertem Na-Acetat im Rohr auf 145° das *N-Di-(m-nitrophenyl)-piperazin*, $C_{16}H_{16}O_4N_4$ (Formel analog II.), erhalten; bräunlichgelbe Nadeln aus Aceton, F. 220°. — Aus p-Nitroanilin u. Äthylenbromid wird unter den bei dem m-Nitroanilin angegebenen Bedingungen das *Bis-p-nitrophenylaminoäthan*, $C_{14}H_{14}O_4N_4$ (Krystalle aus Aceton, F. 220—221°), und aus dem o-Nitroanilin in sehr geringer Menge das *Bis-o-nitrophenylaminoäthan*, $C_{14}H_{14}O_4N_4$ (F. 190°), erhalten.

m-Nitroanilin, Chloressigsäure und wasserfreies Na-Acetat werden auf ca. 150° erhitzt, das Reaktionsprod. zunächst mit W., dann mit wss. NH_3 ausgekocht, und der Rückstand aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Aus der wss. Lsg. scheidet sich das gelbe *m-Nitrophenylglycin*, $C_8H_8O_4N_2$, aus, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. bei 158—159° schm. Die NH_3-Lsg. gibt beim Ansäuern eine braune amorphe Substanz vom ungefähren F. 215°. Der unl. Rückstand bestand aus *m-Nitrophenylglycin-m-nitroanilid*, $C_{14}H_{12}O_5N_4$; braunes Krystallpulver, F. 201—202°. — Die in gleicher Weise aus dem p-Nitroanilin gewonnene Schmelze gibt als dem in W. und NH_3 l. Anteil das *p-Nitrophenylglycin*, das aus verd. Essigsäure in bräunlichgelben Krystallen vom F. 225° erhalten wird, und als unl. Rückstand *das wl. p-Nitrophenylglycin-p-nitroanilid* vom F. 260°, $C_{14}H_{12}O_5N_4$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 5008—17. 28/12. [12/12.] 1907. Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Spartein, Isomerisierung des α-Methylsparteins.* (Fortsetzung von S. 264.) Wird α-Methylsparteindijodhydrat, $C_{15}H_{25}(CH_3)N_2 \cdot 2HJ$, mit der doppelten Gewichtsmenge W. im Rohr auf 125° erhitzt und das Reaktionsprod. mit Natronlauge zers., so erhält man neben α-Methylspartein das *Isosparteinjodmethylat*, $C_{15}H_{25}N_2 \cdot CH_3J$, Krystalle aus W., l. in Chlf., wl. in k. W., l. in sd. W., $[\alpha]_D' = -16°8'$. Das gleiche Produkt entsteht in geringer Menge durch einfaches Zers. des α-Methylsparteindijodhydrats mittels Alkali, am einfachsten aber durch Erhitzen von α-Methylspartein mit einem geringen Überschuß von n. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, bis die Lsg. nicht mehr auf $KMnO_4$ reagiert, genaues Neutralisieren der Fl. mit $Ba(OH)_2$, Behandeln derselben mit BaJ_2 und Zers. des resultierenden Jodhydrats, $C_{15}H_{25}N_2 \cdot CH_2J \cdot HJ + H_2O$, durch Alkali. Zur Darst. des *Isosparteins* selbst erhitzt man das Jodhydrat des Isosparteinjodmethylats oder das α-Methylsparteindijodhydrat auf 220—225°, bezw. 225—230° und zieht das Reaktionsprod. mit sd. W. aus; beim Erkalten krystallisiert das Jodhydrat des Isosparteins aus. Im letzteren Falle isomerisiert sich das α-Methylsparteindijodhydrat wahrscheinlich zuerst zum Jodhydrat des Isosparteinjodmethylats. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1184—85. [9/12.* 1907.].)

DÜSTERBEHN.

Amedeo Colombano, *Über das aus den Samen von Solanum tuberosum Linn. extrahierte Solanin.* In Fortsetzung der Arbeit von ODDO und Vf. (Gaz. chim. ital. **35**. I. 36; C. **1905**. I. 1251) hat Vf. Solanin aus verschiedenen Teilen einer Solanumart dargestellt und gefunden, daß das aus Samen oder Blüten von *Solanum tuberosum* gewonnene *Solanin* immer dieselben Eigenschaften aufwies. Auch entsprach es dem Solanin des Handels, unterschied sich aber in der Zus. und noch mehr im Verhalten gegen verd. Mineralsäuren vom Solanin aus *Solanum sodomaeum*. So gibt letzteres in verd. HCl (weniger leicht entstehen in verd. HNO_3 und H_2SO_4 die entsprechenden Salze, gar nicht mit organ. SS.) nach einigen Stunden das Chlorhydrat, F. 208—209°, das mit Alkalien das Solanin zurückbildet. Dieses liefert dann mit verd. sd. HCl ein unl. *Solanidinchlorhydrat* und einen FEHLINGsche Lsg. reduzierenden Zucker, ebenso wie das in gleicher Weise behandelte Solanin von Solanum tuberosum. Aber das Solanidin aus S. sodomaeum ist wl. in Ä., schm. bei 190—192°, während das Solanidin aus S. tuberosum und Handelssolanin bei 210—215° schm. und ll. in Ä. ist. Jedenfalls ist das Solanin aus S. sodomaeum verschieden von dem Solanin aus S. tuberosum, doch kann diese Verschiedenheit kaum durch stereochemische Formeln erklärt werden.

Experimenteller Teil. Die Extraktion des Solanins aus S. tuberosum geschah in der früher (vgl. ODDO und Vf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2755; Gaz. chim. ital. **36**. I. 310; C. **1905**. II. 1182; **1906**. II. 127) angegebenen Weise. (Ausbeute von Solanin im Mittel etwa $2^1/_2$ ‰ aus den Samen von S. tuberosum.) Zur Reinigung des Solanins diente das bereits beschriebene (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 313; C. **1906**. II. 1650) Verf., wobei außer H_2SO_4 auch HCl zur Extraktion diente. Lange, nadelförmige Krystalle (aus A.), die bei mäßiger Flamme bei 245° sich etwas bräunen, bei 260° anfangen zu erweichen und bei 262—263° schm. In den Mutterlaugen fand sich auch wieder wie bei dem Solanin aus S. sodomaeum, allerdings in geringeren Mengen eine M., die sich in wss. Lsg. mit Alkalien blutrot färbt. Die Analysen ergaben für das Solanin die Formel $C_{33}H_{51}O_{11}N$, der auch kryoskopischen Beetst. in essigsaurer Lsg. (gef. 555,17 u. 585,55, ber. 625,51) entsprachen. Das Solanin aus S. tuberosum zeigte in 1%ig. schwefelsaurer Lsg. bei 25° ein spezifisches Drehungsvermögen von —42°44′ (Mittel von 3 Beetst.), Solanin aus S. sodomaeum bei 24° ein solches von —58° 31′, doch bedürfen alle diese Unterss. noch der Ergänzung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 683—90. 17/11. 1907. Cagliari. Chem. pharmaceut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

D. Ackermann, *Notis zur Kenntnis des Putrescins.* Die Verss. des Vfs. zeigen, daß bei der trockenen Dest. des Chlorids des *Putrescins* Pyrrolidinchlorid und Salmiak erhalten wird, womit sicher bewiesen ist, daß das Putrescin ein *1,4-Diaminobutan* ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 545—46. 22/11. [7/11.] 1907. Marburg. Physiol. Inst.) RONA.

A. Kleinschmitt, *Hydrolyse des Hordeins.* Die Säurehydrolyse ergab folgende Werte auf 100 g reines *Hordein* (mit 17,21% N): Alanin 1,34, Aminovaleriansäure 1,4, Leucin 7,0, α-Prolin 5,88, Phenylalanin 5,48, Glutaminsäure 41,32, Asparaginsäure 1,32, Serin 0,1, Tyrosin 4,0, Histidin 0,51, Arginin 3,14, NH_3 4,34, Leucinimid 0,58. — Nach den Ergebnissen der Hydrolyse können Gliadin und Hordein nicht als identisch betrachtet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 110—18. 10/12. [23/11.] 1907; Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 34—36. München. Gärungschem. Lab. der K. Techn. Hochschule.) RONA.

Alfred Argiris, *Zur Kenntnis des Neurokeratins.* Zur Darst. des *Neurokeratins* wurden die zerkleinerten Gehirne mit Aceton behandelt, durch ein feines Haarsieb gerieben, dann nacheinander mit Ä., 75%ig. A., mit gleichen Teilen Bzl. und A.

erschöpft, die abfiltrierten Massen der tryptischen Verdauung ausgesetzt, das so erhaltene feinpulverige Material wieder mit A. und Benzolalkohol behandelt, dann die M. wieder der tryptischen Verdauung unterworfen und diese und die Extraktion mit den genannten Lösungsmitteln alternierend so oft wiederholt, bis die Verdauungsflüssigkeit keine Biuretrk. mehr zeigte und die Alkohol- und Benzolalkoholauszüge keine Myelinsubstanzen mehr enthielten. Der zurückgebliebene feine Brei wurde mit 0,1% HCl, mit W., A. und Ä. behandelt. — Das Neurokeratin gibt die Farbenrk. der Proteine, auch die Probe von ADAMKIEWICZ, nicht oder nur sehr schwach die Probe von MOLISCH. Aschegehalt im Mittel 0,62%. Zus. der aschefreien Substanz: C 56,62, 56,59%, H 7,51, 7,4%, N 14,16, 14,17%, S 2,24, 2,31%. — Bei der Säurehydrolyse wurden aus Neurokeratin gewonnen (in %): Lysin 2,72, 2,68, Arginin 2,28, 2,19, Histidin 0,76, Tyrosin 4,6, Cystin 1,5. — Ferner konnte Vf. aus *Roßhaaren* durch Hydrolyse isolieren (in %): 1,12 Lysin, 4,45 Arginin, 0,61 Histidin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 86—94. 10/12. [15/11.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des physiol. Inst.) RONA.

Physiologische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Über ein Vorkommen von Quercit.* Am Stumpfe einer frisch gefällten Eiche bemerkte Vf. an einem h. Sommertage zwischen Holz u. Rinde eine krystallinische, deutlich süß schmeckende Ausscheidung, deren wss. Lsg. mit Hefe nur schwach vergor. Aus dem Filtrat schied sich in reichlicher Menge *Quercit*, $C_6H_{12}O_5$ (Prismen; F. 232°; kaum l. in A., sll. in k. W.; $\alpha_D^{20} = +27°$), aus, der bisher nur in den Eicheln u. in sehr kleinen Quantitäten in der Eichenrinde nachgewiesen war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4936—37. 28/12. [9/12.] 1907.) STELZNER.

Hans und Astrid Euler, *Alkohole und Harzsäuren im Blattfirnis von Alnus glutinosa.* Um die gegenseitige Stellung der echten aliphat. Wachsalkohole u. der cyclisch gebauten Stoffe mit Cholesterinrkk. in Blattüberzügen zu ermitteln, untersuchten Vff. zunächst das wachsartige Cuticulasekret von *Alnus glutinosa;* der dünne Firnis der frischen Blätter läßt sich mit lauwarmem Bzl.-Toluol leicht abwaschen; aus 10 kg im September geernteten Blättern wurden 40 g eines harten, dunkel grünlichgrauen, in w. Bzl. sll. Lackes erhalten, der fast keine mit Wasserdampf übergehende Stoffe enthielt. Aus der konz. Bzl.-Lsg. wurde in einem Falle durch Ä. ein sandig krystallinischer Körper, *Glutanol*, $C_{14}H_{26}O_2$ (?), gefällt; F. 76°; swl. in Ä; er ist ein gesättigter Alkohol, gibt nicht die Cholesterinrk. und verhält sich ähnlich dem Glutinol (s. u.). Wahrscheinlich enthält er geringe Mengen ungesättigter Beimengungen. Bei allen anderen Darstst. wurde dieser Körper nicht in nennenswerter Menge erhalten. — Das Rohharz wurde durch Auskochen mit PAe. in zwei Fraktionen zerlegt: 1. eine unl., etwa ein Drittel des ganzen betragende, die aus einer amorphen, als Glutinsäure bezeichneten Harzsäure bestand; 2. eine l. Fraktion, die neben einem gut krystallisierenden Wachsalkohol, dem Glutinol (das Rohprod. enthält 10% desselben in freiem Zustande) als Hauptbestandteil eine amorphe, mit dem oben erwähnten Alkohol teilweise veresterte Harzsäure, die Glutinolsäure, enthielt.

Glutinol, $C_{14}H_{28}O$, ist ein farbloser, gesättigter, in A., Ä. u. Bzl. ll. Alkohol; sehr konz. Bzl.-Lsg. erstarrte fast kolloidal; aus A. voluminöse, feinblättrige Krystallflocken; am besten zu reinigen durch Krystallisation aus PAe., worin er etwas weniger l. ist. F. 70—71°. Wahrscheinlich enthält er geringe Mengen ungesättigter Körper, was aus dem etwas zu niedrig gefundenen H-Gehalt und dem Verhalten

gegen J (das Analysenpräparat verbrauchte 5% seines Gewichtes an J) hervorgeht. Er gab nicht SALKOWSKIS Cholesterinrk. Glutinol ist nach dem gefundenen H-Gehalt entweder cyclisch gebaut, oder die Formel ist zu verdoppeln. — *Glutinolsäure*, $(C_{28}H_{48}O_3)_x$, amorph, schmilzt zu einem bräunlichen, durchsichtigen Glas. Die S. erweichte über 80°, zeigte keinen bestimmten F. und ist vielleicht ein Gemisch von Isomeren. Sie gibt intensiv die Cholesterinrk., ebenso ihre Dijodverb. Durch Titrieren mit Barytlsg. ergab sich das Säureäquivalent zu 1150; die Molekularformel muß also wenigstens verdoppelt werden. — *Glutinsäure*, $(C_{28}H_{44}O_7)$, amorph, verhält sich beim Erhitzen wie vorst. S.; unl. in PAe., vielleicht ebenfalls ein Gemisch wie vorst. S.; sie gibt gleichfalls die Cholesterinrk.; durch Ansäuern der ammoniakalischen Lsg. fällt sie in Gestalt weißer Flocken. Die Aciditätsbest. ergab als Säureäquivalentzahl 667; die Jodzahl deutete auf Vorhandensein einer Äthylenbindung.

In einer Zusammenfassung am Schluß ihrer Ausführungen weisen Vff. darauf hin, daß beide Alkohole, $C_{28}H_{50}O_2$ und $C_{28}H_{52}O_4$, sowie beide SS., $C_{28}H_{48}O_5$ und $C_{28}H_{44}O_7$, unter sich in völlig analoger Weise abweichen, die SS. indessen verhältnismäßig wasserstoffärmer, und zwar um 2 H auf 28 C, als die Alkohole sind, und dementsprechend eine Doppelbindung auf 28 C-Atome enthalten. Die Beziehungen zwischen diesen wahrscheinlich cyclischen Stoffen des Blattüberzugs und den in gleicher Weise auftretenden aliphatischen Wachsalkoholen sind vielleicht ähnliche wie die zwischen aliphatischen Terpenalkoholen und cyclischen Terpenen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4760—64. 7/12. [21/11.] 1907. Stockholm. Lab. f. allgem. u. organ. Chemie d. Hochschule.) BUSCH.

Marc Bridel, *Über die Pektine aus den Früchten von Lonicera Xylosteum L., Symphoricarpos racemosa L. und Tamus communis L.* Die nach dem Verf. von BOURQUELOT und HÉRISSEY (Journ. Pharm. et Chim. [6] **7**. 473; C. **98**. I. 20) aus den genannten 3 Früchten isolierten Pektine gleichen den aus der Enzian, den Rosenblättern, Quitten, Hagebutten u. Stachelbeeren extrahierten Prodd. Die wss. Lsg. dieser Pektine wird durch Barytwasser, Kalkwasser und Pektase koaguliert, durch Malzpektinase unkoagulierbar gemacht. Bei der Einw. von HNO_3 liefern diese Pektine Schleimsäure, bei der Hydrolyse mittels verd. H_2SO_4 — nachgewiesen nur beim Pektin der Lonicerafrüchte — Arabinose. Die Pektine sind stark rechtsdrehend. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 536—43. 16/12. 1907. Paris. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Adolf Ernest u. **Heinr. Berger**, *Peroxydasen aus der Zuckerrübe.* Auf Veranlassung von J. STOKLASA, der mit Bezug auf die Arbeiten von BACH u. CHODAT in der Zuckerrübe Peroxydasen vermutete, unternahmen Vff. folgende Unterss. Der aus den äußeren Partien der *Zuckerrüben* gewonnene Rübenbrei wurde zunächst der Einw. von 80%ig. A. ausgesetzt; nach dem Abgießen und Abpressen des A. gab der Rübenbrei sowohl mit Guajactinktur, als auch mit Pyrogalluslsg. u. H_2O_2 die Rk. auf *Peroxydasen*. Die Zers. des H_2O_2 in der wss. Lsg. zeigte zugleich die Ggw. von *Katalase*. — Die Peroxydasen ließen sich unter Ausscheidung der Wirksamkeit anderer Enzyme mittels A. u. Ä. isolieren. Aus 10 kg Rüben wurden 4 g, bei einem anderen Vers. aus 15 kg 6,52 g eines Präparates erhalten, das sich in beiden Fällen als Peroxydase erwies. Nur in einem Falle, in dem zur Darst. junge Rüben verwendet wurden, zeigte das Präparat (5,705 g aus 12 kg) auch katalytische Eigenschaften. Bei diesem Präparat wurde die Wrkg. der Katalasen durch sein Verhalten gegen 2%ig. H_2O_2-Lsg. geprüft, indem die Menge des entbundenen O mit der bei denselben Verhältnissen unter Anwendung von der gleichen Menge Pepton freigewordenen verglichen wurde. Die Prüfung dieses Präparates auf Oxy-

dase, Amylase, Invertase, Emulsin u. proteolytische Enzyme wurde mit negativem Erfolg durchgeführt. Nach Lsg. der Substanz in W. u. abermaliger Niederschlagung durch A.-Ä. verschwanden die katalytischen Eigenschaften vollkommen.

Die Aktivität der Peroxydasen wurde durch ihr Verhalten gegen H_2O_2 und Pyrogallol quantitativ untersucht, wobei das ausgeschiedene Purpurogallin als Indicator diente. Dabei kamen Vff. zu dem Resultat, daß bei Berücksichtigung der Grenzen, innerhalb welcher sich die Verss. bewegten, die Menge des durch die Wrkg. der Peroxydasen entstehenden Purpurogallins mit der wachsenden Menge der angewendeten Peroxydasen und des H_2O_2 steigt, während die steigende Menge des Pyrogallols ihre Wirksamkeit lähmt.

Weitere Präparate wurden aus 50 kg *Samenrüben* nach der früher von BACH angegebenen Methode in einer Ausbeute von 3,4482 g u. aus 10 kg junger *Radieschen* in einer Ausbeute von 0,8 g erhalten. Bei beiden wurde die Aktivität durch Wägung des aus der Lsg. des Pyrogallols in H_2O_2 durch die Einw. der Peroxydasen ausgefällten Purpurogallins ermittelt u. beide nach der Methode von PALLADIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 407; C. **1906**. I. 1705) geprüft, indem eine wss. Lsg. derselben und die Lsg. von 20%ig., in W. gel. Pyrogallol in einen Kolben, der an den App. von STOKLASA zur Prüfung der enzymatischen Tätigkeit betreffs der CO_2-Produktion angeschlossen war, gegossen und die Menge des produzierten CO_2 bei verschiedenen Bedingungen bestimmt wurde. — In einer Reihe von Tabellen teilen Vff. die Resultate ihrer verschiedenen Verss. mit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4671—79. 7/12. [13/11.] 1907. Prag. Chem.-physiol. Versuchsstat. d. böhm. Sekt. d. Landeskulturrats f. Böhmen an d. Böhm. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Willi Wildt, *Über die experimentelle Erzeugung von Festigungselementen in Wurzeln und deren Ausbildung in verschiedenen Nährböden.* Die vorwiegend botanische Arbeit beschäftigt sich mit der Unters. des Einflusses von Zug und Druck, bezw. von verschiedenen Medien auf die Ausbildung der Wurzeln. Hervorgehoben sei, daß die chemische Beschaffenheit, sowie der Feuchtigkeitsgehalt des umgebenden Mediums ohne Einfluß auf die Ausbildung von Befestigungswurzeln ist, und trockene Nährböden zahlreichere und größere Gefäße erzeugen, sowie stärkere Verholzung bei geringerem Durchmesser der Wurzeln bewirken als feuchte Nährböden. (Apoth.-Ztg. **22**. 1105—7. 18/12. 1907.) VOLLAND.

Roure-Bertrand Fils, *Chemische Untersuchungen über die Vegetation der Riechstoffe produzierenden Pflanzen. Über die aufeinanderfolgenden Zustände der Pflanzenstoffe während der normalen Entwicklung einer perennierenden Pflanze.* (Forts. von C. **1907**. II. 474). Als Untersuchungsmaterial diente hier die *Absinthpflanze;* die Unters. wurde in der gleichen Weise wie bei der Basilicumpflanze durchgeführt. Die Ergebnisse waren folgende. In der Zeit, in welcher sich die Pflanze entwickelt, erleidet das Blatt in bezug auf den Gehalt an l. Stoffen in der Trockensubstanz die geringsten Veränderungen. Sobald aber ein bestimmtes Stadium der Entw. erreicht ist, beobachtet man, daß im Gegensatz zu dem, was für die einjährige Pflanze gilt, bei der Absinthpflanze die Trockensubstanz aus dem Stengel und der Wurzel reicher an l. organischen Stoffen wird, als die Trockensubstanz aus dem Blatt. Dieser Unterschied kehrt sich zur Zeit der Blüte dem Sinne nach um, wird aber bald darauf, soweit das Verhältnis der Wurzel zum Blatt in Frage kommt, wiederum der gleiche wie zuerst. Die Menge der l. anorganischen Substanz ist wie bei der einjährigen Pflanze in der dem Blatt entsprechenden Trockensubstanz am größten, verringert sich aber im Laufe der Vegetation.

Bei der einjährigen Pflanze werden Wurzel und Stengel in allen Vegetationsstadien aus den am wenigsten l. organischen Stoffen gebildet; beim Absinth ist im

Gegensatz hierzu die organische Substanz der Wurzel verhältnismäßig l., und zwar erscheint im Winter diese Löslichkeit sogar größer, als diejenige der aus irgend einem anderen Organ stammenden organischen Substanz. Diese Tatsache entspricht einer Wanderung von Pflanzenstoffen, wie sie in ähnlicher Weise schon früher für das äth. Öl nachgewiesen worden ist. Es scheint jedoch, als ob diese Anhäufung l. Stoffe in der Wurzel eine Eigenschaft der perennierenden Pflanzen darstellt. Der Zweck dieser von der Pflanze getroffenen Maßnahme entspricht durchaus dem, was man über die B. der Reservestoffe weiß. — Ganz allgemein wird bei sämtlichen Organen — allerdings nur bis zum Beginn der Blütezeit — die organische Substanz in dem Maße wie die Vegetation voranschreitet, löslicher. Ist aber die Blütezeit im Gange, so nimmt die Löslichkeit dieser Substanz nahezu regelmäßig in allen Organen, mit Ausnahme der Wurzel, wieder ab. In der Wurzel geht mit dem Auftreten der Blütenstände deutlich eine Verminderung in der Löslichkeit der organischen Substanz parallel, aber bald ist auch hier wieder eine Zunahme nachzuweisen, und es zeigt sich dann, daß während des Winters gerade dieses Organ der Pflanze die am leichtesten l. organische Materie enthält. Beim Beginn der Blüte ist die Löslichkeit der organischen Substanz in den Blütenständen am größten.

Man wird demgemäß auch bei der perennierenden Pflanze zu der Schlußfolgerung geführt, daß die l. organischen Stoffe vom Blatt zu den Blütenständen hinwandern, jedoch kommt die Besonderheit hinzu, daß beim Herannahen des Winters diese Wanderung sich auch nach der Wurzel hin erstreckt. (Wiss. u. industr. Berichte v. ROURE-BERTRAND FILS [2] **6**. 3—14. Okt. 1907. Grasse.) DÜSTERBEHN.

A. Parker Hitchens, *Die Opsonintheorie und Bakterienlymphen.* Vf. gibt ein zusammenfassendes Bild der verschiedenen Immunitätstheorien, besonders der EHRLICHschen Seitenkettentheorie und der METCHNIKOFFschen Theorie. Das Verhalten und die Eigenschaften der Opsonine wird eingehend beschrieben, ebenso die Feststellung des sogen. Opsoninindex. Unter Bakterienlymphen sind Suspensionen von abgetöteten Bakterien im Blutserum zu verstehen. Die Darst. derselben wird ausführlich beschrieben, ferner die zwischen einem Antitoxin und einer Lymphe bestehenden Unterschiede. Auch über die Haltbarkeit und die Abnahme der Wrkg. durch Licht- u. Temperaturdifferenzen finden sich bemerkenswerte Angaben. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 556—63. Dez. 1907. Glenolden, Pa.) BRAHM.

J. W. A. Gewin, *Pepsin und Chymosin.* Vf. prüfte die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit des Pepsins und des Chymosins mit besonderer Rücksicht auf den Einfluß von Verunreinigungen in der Enzymlsg. Möglichst reines Enzym ließ sich nach PEKELHARING aus Schweinsmagenschleimhaut darstellen, weniger gut, wegen der Schleimbeimengung, aus Kalbsmagen. Vf. zeigt (Einzelheiten siehe Original), daß der von BANG angegebene Unterschied zwischen Chymosin u. Parachymosin nicht von den Enzymen selbst, sondern von Beimischungen herrührt. Die Einwände von SCHMIDT-NIELSEN gegen die Identität von Pepsin und Chymosin lassen sich dadurch entkräften, daß die im Kalbsextrakte enthaltenen Stoffe, die als Enzym gegen den schädigenden Einfluß des Neutralisierens schützen, bei der Digestion zersetzt werden. — Es scheint am besten den Beobachtungen zu entsprechen, die Labung der Milch als den Ausdruck der anfangenden Pepsinverdauung des Caseins zu betrachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 32—79. 10/12. [2/11.] 1907. Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

D. Ackermann, *Ein Beitrag zur Chemie der Fäulnis.* Das Fäulnisgemisch aus 22 kg Rinderpankreas in 44 l W. nach zwei Monate langem Faulen wurde nach

Filtrieren und Einengen auf ca. 25 l, nach Ansäuern mit Phosphorsäure mit kons. wss. Gerbsäurelsg., bis noch ein Nd. entstand, versetzt, das Filtrat mit k. kons. $Ba(OH)_2$-Lsg. versetzt, der Nd. auf der KOSSELschen Nutsche abgesaugt, das Filtrat mit H_2SO_4 angesäuert, die überschüssige H_2SO_4 mit Bleioxyd abgestumpft, filtriert, das Filtrat auf ca. 1 l eingeengt, 100 ccm kons. H_2SO_4 hinzugefügt und mit Phosphorwolframsäure (ca. 4 kg) gefällt, aus der Fällung die Basen auf gewohnte Weise frei gemacht, das Filtrat bei schwach salpetersaurer Rk. mit $AgNO_3$ gefällt, zu dem Filtrat des AgCl und des Purinbasensilbers so lange $AgNO_3$ hinzugefügt, bis eine Probe der Lsg. mit $Ba(OH)_2$ einen braunen Nd. gab. Dann wurde das ganze Filtrat mit Barytlsg. gefällt, das Filtrat stark mit HCl und H_2SO_4 angesäuert, das Filtrat nochmals mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der so erhaltene weiße, feinkörnige Nd. wurde dann auf die freien Basen verarbeitet, die Lsg. der Basen zum Sirup eingedampft, mit kaltgesättigter alkoh. Pikrinsäurelsg. versetzt. — In dem Nd. der Pikrate konnten Pentamethylendiamin u. Tetramethylendiamin aufgefunden werden. Der mit Pikrinsäure in alkoh. Lsg. nicht fällbare Teil wurde von Pikrinsäure befreit, die zurückbleibenden Chloride eingeengt, die wasserfreie alkoh. Lsg. mit kaltgesättigter alkoh. Quecksilberchloridlsg. gefällt, in der Fällung die Chloride mittels H_2S in Freiheit gesetzt, zur Trockne eingedampft u. absol. A. hinzugefügt, wobei sich 10,5 g an der Luft zerfließliche Krystalle absetzten, deren Zus. (resp. der Platinverb.), wie die Gewinnung von Piperidin bei der trockenen Dest., zeigten, daß Pentamethylendiamin vorlag. Eine Trennung von Tetra- von Pentamethylenchlorid durch A. läßt sich demnach nicht durchführen, wenn große Mengen des letzteren in dem Gemenge vorhanden sind.

In der Quecksilberchloridfraktion fanden sich noch *Marcitin* und *Putrin*. Um sie zu gewinnen, wurde das alkoh. Filtrat abgedampft, mit W. aufgenommen und mit wss. $PtCl_4$-Lsg. gefällt, die durch H_2S in Freiheit gesetzten Chloride mit Goldchloridlsg. gefällt. — *Marcitin* ist zweisäurig, sauerstofffrei, Zus. $C_5H_{12}N_2$; das Marcitinaurat, $C_5H_{12}N_2 \cdot 2(H \cdot AuCl_4)$ schm. bei ca. 175—178°. — Das *Putrin* ist ebenfalls zweisäurig, Zus. $C_{11}H_{26}N_2O_3$; das Goldsalz, $C_{11}H_{26}N_2O_3 \cdot 2(HAuCl_4)$, harte, dunkelorangegelbe Krystallkrusten, schm. bei ca. 109—110° ohne Krystallwasser. — Cholin, Neurin, Muscarin konnten im Fäulnisgemisch nicht isoliert werden, hingegen ist es Vf. gelungen, aus dem Basengemenge, welches die Phosphorwolframsäure aus der eiweißfreien Fäulnisflüssigkeit niederschlägt, eine bisher unbekannte Base, *Putridin*, zu isolieren. Das Filtrat der $HgCl_2$-Fällung wurde, so lange Nd. entstand, abwechselnd mit alkoh. Sublimatlsg. und alkoh. Natriumacetatlsg. versetzt, der Nd. in h. W. gel., das vom Hg befreite Filtrat eingeengt, das im Sirup vorhandene Tetramethylendiaminchlorid durch A. entfernt, der zurückbleibende Sirup mit alkoh. Cadmiumchloridlsg. gefällt und die freigemachten Chloride stark eingedampft, alkoh. $PtCl_4$-Lsg. hinzugefügt, der Nd. mit W. aufgenommen, die freigemachten Chloride mit 30%ig. Goldchloridlsg. gefällt. Es fiel eine in der Hitze ll. Goldverb., große Tafeln vom rhombischen System; enthält Krystallwasser. Zus.: Au 43,3% (beim Platinsalz 30,2—30,5% Pt). Kohlenstoffgehalt schwankend 13,2—14,2%. Schm. ohne Zers. 85—87°. Das Platinat, ohne Krystallwasser, l. in W. und in A., schm. nicht ohne Zers. ca. 174°, schäumt bei 180°. — Was die Formel der Base anlangt, so liegen bei Annahme des niedrigen l-Wertes möglicherweise Isomere des Muscarins oder Betains vor. — Das Chlorid des Putridins weiße, hygroskopische Krystalle, ist optisch inaktiv; über sein Verhalten gegen Alkaloidreagenzien cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 1—31. 10/12. [1/11.] 1907.) RONA.

Emil Abderhalden und **E. S. London**, *Weitere Versuche zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus, ausgeführt an einem Hunde mit einer Eckschen Fistel.* Frühere Verss. (vgl. E. ABDERHALDEN u.

P. Rona, Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 198; **47**. 397; **52**. 507; C. **1905**. I. 1662; **1906**. I. 1755; **1907**. II. 714, E. Abderhalden und B. Oppler, Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 226; C. **1907**. I. 1344) haben festgestellt, daß der Hund seinen Eiweißbedarf während langer Zeit aus den einfachen Bausteinen des Eiweißes, den Aminosäuren, decken kann. Um der Frage nach dem Orte einer Eiweißsynthese im Organismus näher zu treten, fütterten Vff. einen Eckschen Fistelhund mit vollständig abgebautem Fleisch. Obgleich die Nahrung nur tief abgebautes Eiweiß enthielt, befand sich der Hund nicht nur in N-Gleichgewicht, sondern retinierte auch N. — *Der Eck*sche Fistelhund hat demnach prinzipiell kein anderes Verhalten gezeigt wie die normalen Hunde. Dies Resultat stützt die Ansicht nicht, daß die Leber bei der Eiweißsynthese eine unersetzbare Funktion ausübt, vielmehr spricht es dafür, daß bereits in der *Darmwand die Eiweißsynthese aus den Bausteinen* stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 80—85. 10/12. [14/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ. u. St. Petersburg. Pathol. Abt. des K. Inst. f. exper. Med.) Rona.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Kuttenkeuler, *Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.* Jahresbericht über die Fortschritte 1905—1906. (Chem.-Ztg. **31**. 1239—41. 14/12. 1254—55. 18/12. 1268—70. 21/12. 1907.) Bloch.

M. Grübler, *Die Axungia muris montis.* Das *Murmeltierfett*, vom Tiroler als „*Muramentenschmals*", vom Salzburger als „*Mankaischmals*" bezeichnet, ist ein fl. Fett, das nach dem Filtrieren bei Zimmertemperatur noch größtenteils flüssig bleibt, und nur einen geringen, weißen Bodensatz abscheidet. Seine Farbe ist goldgelb, nach längerer Aufbewahrung am Lichte blaß werdend, der Geruch charakteristisch talgartig, etwas an Lebertran erinnernd. In dünner Schicht findet geringe Eintrocknung statt. Aus einer im Original befindlichen Aufstellung von 6 Analysen teils reiner, teils verfälschter Fette sollen die Analysendaten eines echten Fettes hier wiedergegeben werden: D^{25}_{25}. 0,9179; SZ. 3,14; VZ. 198,68; Jodzahl 106,72; Refrakt.-Anz. im Zeissschen Butterrefraktometer bei 40° 59,0; Reichert-Meißlsche Zahl 0,6; Hehnersche Zahl 95,79. Die unlöslichen Fettsäuren ergaben: E. 27,0°; E. 28,6°; Jodzahl 105,59; VZ. 209,56; AZ. 40,34.

Licht- und Luftabschluß sind bei der Aufbewahrung des Murmeltierfettes zu empfehlen. Die VZ. soll nicht viel unter 195, die Jodzahl zwischen 100 und 120 liegen. Die am häufigsten anzutreffenden Verfälschungen dürften *Sesamöl* und besonders *Lebertran* sein; ersteres ist mittels Furfurollsg., letzterer mittels der H_2SO_4-Probe leicht nachzuweisen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 745—46. 28/12. 07.) Volland.

J. Boes, *Grenzwerte des Mavrodaphneweines.* Die griechischen Süßweine sind in geringerem Konzentrationsgrade wie die Tokayerweine. Die braunrote *Mavrophnetraube* ist sehr zuckerreich (28—33%) und wird meist nur kurze Zeit an der Sonne vor der Mostbereitung getrocknet. In den meisten Fällen jedoch wird die Trocknung, die bis zu 8—9% Alkohol glatt verläuft, dann aber infolge der klimatischen Verhältnisse Griechenlands durch Essiggärung gefährdet ist, durch Alkoholzusatz unterbrochen, so daß schließlich trotz geringer Konzentration doch relativ zuckerreiche Weine mit 12—14% A. gewonnen werden. Die Grenzzahlen des Daphneweines sind die folgenden (100 ccm Wein enthalten g): Alkohol 13,68—14,47; Gesamtsäure 0,50—0,62; Extrakt 16,44—16,75; Asche 0,289—0,294; P_2O_5 0,05—0,062;

Zucker 11,42—11,70. Geschmack, Geruch u. Farbe sind tokayerähnlich. (Apoth.-Ztg. **22**. 1128. 25/12. 1907.) VOLLAND.

L. Guignard, *Über die angebliche Giftigkeit der ungarischen Bohnen.* Die giftigen Bohnen von Phaseolus lunatus unterscheiden sich von den nicht giftigen einheimischen Bohnen von Phaseolus vulgaris in erster Linie dadurch, daß die Samenschale der letzteren eine besondere, stets Oxalatkrystalle führende Zellschicht enthält, welche den giftigen Bohnen fehlt. Im Anschluß an die mit dieser Beobachtung im Widerspruch stehende Mitteilung von EVESQUE, VERDIER und BRETIN (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 348; C. **1907**. II. 1931) hat Vf. eine Probe der von den genannten Autoren untersuchten und als giftig befundenen ungarischen Bohnen nochmals geprüft und einerseits in der Samenschale einer jeden Bohne Oxalatkrystalle aufgefunden, andererseits aber in diesen Bohnen keine Spur von HCN nachweisen können. — Eine Nachprüfung der von EVESQUE und seinen Mitarbeitern angewandten Arbeitsweise — 12stündige Maceration der pulverisierten Bohnen mit der 10fachen Menge einer 0,4%igen wss. Weinsäurelsg. vor der Dest. — ergab, daß dieser Weinsäurezusatz die Wirksamkeit des glucosidspaltenden Enzyms nicht unbeträchtlich herabsetzt. Ein Zusatz von Weinsäure nach beendigter Maceration beeinflußt dagegen das Resultat nicht weiter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1112—18. [9/12°.] 1907.) DÜSTERBEHN.

F. Utz, *Über den Gehalt des Honigs an Mineralstoffen.* Von 130 einheimischen, zumeist von Imkern selbst eingesendeten Honigen verschiedenster Herkunft besaßen 43,1% nicht den von den „Vereinbarungen" geforderten Mindestgehalt an Asche von 0,1%; 35,4% zeigten 0,1—0,2, 14,6% 0,2—0,3, 3,1% 0,3—0,4 und 3,8% über 0,4% Asche. Allerdings stammen die Honige meist aus einem Jahre (1907), so daß durch während mehrerer Jahre fortgesetzte Untersuchungen festgestellt werden sollte, ob diese abnorm niedrigen Aschengehalte durch besondere Verhältnisse (geringe Ernte) bedingt wurden oder in jedem Jahre zu beobachten sind. 18 ausländische Honigproben zeigten in 3 Fällen auch Aschengehalte unter 0,1%. Zur Best. der Mineralstoffe verwendet Vf. mindestens 10 g Honig und verascht unter Benutzung des Auslaugeverf. Bei aschearmen Honigen empfiehlt es sich, 15—20 g Honig zu nehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2222—25. 20/12. [28/10.] 1907. Würzburg. Chem. Abt. der hyg.-chem. Unters.-Stat.) RÜHLE.

Agrikulturchemie.

Zielstorff, *Agrikulturchemie.* Bericht über den Stand und die Fortschritte im 1. Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. **7**. 1—6. 1/1.) BLOCH.

Alfred Koch, J. Litzendorff, F. Krull u. A. Alves, *Die Stickstoffanreicherung des Bodens durch frei lebende Bakterien u. ihre Bedeutung für die Pflanzenernährung.* Vff. berichten über ausgedehnte Verss., die den Einfluß der stickstoffbindenden Bakterien in ihrem natürlichen Medium im Boden aufklären sollten. Vff. ziehen aus ihren Unterss. folgende Schlüsse: Durch Zusatz von Dextrose, Rohrzucker, löslicher Stärke und wahrscheinlich auch von Getreidestroh zu Böden wird die Tätigkeit der luftstickstoffbindenden Bakterien so gefördert, daß der von ihnen assimilierte N analytisch sicher nachzuweisen ist. Die N-Menge, welche pro Gramm Zucker gebunden wurde, stieg bis auf 8—10 mg. Höhere N-Zunahmen wurden auch nicht erzielt, wenn von 0,2—2% steigende Zuckergaben öfters angewendet wurden. Eine noch häufigere Anwendung solcher schwacher Zuckergaben setzt

die N-Bindung herab. Die absolute N-Zunahme steigt bis zu einer Gabe von 8% Zucker. Bei stärkeren Zuckergaben sinkt die N-Bindung erheblich. Die höchste N-Menge, die in 100 g Boden gebunden wurde, betrug 18 mg; dazu waren 13 wöchentliche Gaben von 2% Zucker nötig. Die beste Ausnutzung des Zuckers wurde bei einmaliger Gabe von 2% Zucker erreicht, doch schienen bei einigen Verss. ½% u. 1% ebenso zu wirken. Melassezusatz bewirkt eine N-Verminderung im Boden. Impfung mit *Azotobakter* scheint die N-Bindung des Göttinger Lehmbodens nur anfangs in geringem Grade zu erhöhen. Die N-Bindung in dem mit Zucker behandelten Göttinger Lehmboden zeigt folgende Abhängigkeit von physikalischen und chemischen Einflüssen. Dieselbe ist bei 7° noch nicht nachweisbar, wohl aber bei 15°; durch Frost wird die N-bindende Kraft des Bodens stark herabgesetzt u. erholt sich erst nach Monaten wieder. $Ca(OH)_2$, K_2SO_4, KCl besonders, sowie CS_2, vielleicht auch $MgSO_4$, erniedrigen die N-Bindung; P_2O_5, besonders als Superphosphat, aber auch als Thomasmehl, dann $Fe_2(SO_4)_3$ erhöhen sie beträchtlich. Der in Bakterienkörpersubstanz festgelegte Luft-N wird schneller nitrifiziert; dementsprechend folgt der durch Zuckerzusatz erreichten N-Bindung im Boden eine starke Ernteerhöhung. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. f. Landw. 55. 355—416. 30/11. 1907. Göttingen. Univ. Landw. bakteriolog. Inst.) BRAHM.

R. Perotti, *Über den mikrobiologischen Prozeß der Ammoniakalisierungen im Erdboden.* Von den zwei Hauptprodd. bei der Düngung mit Kalkstickstoff, dem *Calciumcyanamid* und dem *Dicyandiamid* wird bekanntlich unter den gewöhnlichen Kulturbedingungen nur das erstere, das ein großes Pflanzengift ist, ammoniakalisiert, das Diamid dagegen nicht. Die Umwandlung des Calciumcyanamidstickstoffs in Ammoniakstickstoff ist vorwiegend ein biochemischer Prozeß. Wie in andern ähnlichen Fällen, handelt es sich hierbei auch um eine autolytische Ammoniakbildung. Die Mikroorganismen, die unter besonders günstigen lokalen Bedingungen oder infolge ihrer spezifischen Widerstandsfähigkeit der Vernichtung trotz der Giftigkeit des Calciumcyanamids entgehen, wirken auf letsteres autolytisch. Das unschädliche Dicyandiamid wird dagegen, da jede biologische Veranlassung dazu fehlt, nicht ammoniakalisiert, kann sogar von einigen Organismen direkt ausgenützt werden. Eine Bestätigung seiner Auffassung erblickt Vf. darin, daß, wie Verss. zeigten, wenn die Konzentration des an sich unschädlichen Dicyandiamids vermehrt wird, auch dieses, das dann ja ebenfalls schädlich wirkt, schließlich ammoniakalisiert wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 704—9. 17/11. 1907.) ROTH-Cöthen.

E. Kayser, *Vermischung von Nebenprodukten der Milch mit Futterstoffen.* Es wird vorgeschlagen, süße oder saure Molken mit Ölkuchen, Kartoffeln, Malzkeimen etc. in geeignetem Verhältnisse zu mischen u. zu trocknen und das erhaltene Prod. zur Viehfütterung zu verwenden. (L'Industrie Laitière 32. 169—73; Milch-Ztg. 36. 780. 7/12. 1907. Ref. J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Otto Vogel, *Das gediegene Eisen von Kirburg und einige andere natürliche Eisen.* Der Vf. gibt Beschreibungen u. Mitteilungen über einige ältere gediegene Eisen wieder. (Chem.-Ztg. 31. 1181—82. 27/11. 1907. Düsseldorf.) BLOCH.

Charles E. Munroe, *Künstliche Hämatitkrystalle.* Heizröhren eines Chlorentwicklungsapp. waren inwendig mit schönen glänzenden Hämatitkrystallen überzogen, deren Größe mit dem Rohrdurchmesser wuchs. Offenbar hatte sich zu-

nächst Eisenchlorid gebildet und dieses ist durch den O der zeitweise durch die Röhren geleiteten Luft in Oxyd übergegangen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 485—86. Dez. 1907. GEORGE WASHINGTON University.) ETZOLD.

E. H. Kraus und **I. D. Scott**, *Über interessante amerikanische Pyritkrystalle.* Krystallographische (einige neue Formen!) und chemische Unters. von Pyrit von: 1. Central City-Mine, Gilpin County, Colorado, 2. Franklin Furnace, N. J., 3. einer unbekannten Lokalität Colorados. Die Analysen bieten nichts neues. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 144—53. 17/12. 1907. University of Michigan.) ETZOLD.

Paolo Rossi, *Über die Aktivität des Cotumnits vom Vesuv.* (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 975; C. **1907**. II. 630.) Der Vf. arbeitet in den Stunden, wo die natürliche Zerstreuung konstant und möglichst klein ist. Der Cotumnit ist von keinen Mineralien begleitet, die Emanation abgeben. Das aus dem Cotumnit durch Behandeln mit h. W. erhaltene Bleichlorid ist etwas weniger aktiv als der Cotumnit selbst, die Aktivität unterscheidet sich aber sonst nicht von der der Muttersubstanz. Die α-, β- u. γ-Aktivität des aus dem Cotumnit gefällten $PbSO_4$ nimmt im Lauf einer Woche merklich zu; durch Erhitzen nimmt die α-Aktivität auf etwa die Hälfte ab, die β- und γ-Aktivität bleibt fast ungeändert. Ein in eine Lsg. des Cotumnits gehaltene Pb-Spirale nimmt nur α-Aktivität auf. Der Vf. schließt, daß die α-Aktivität des Cotumnits von Polonium oder RaF, die β- u. γ-Aktivität von RaE herrührt; die γ-Aktivität ist sehr gering. Das RaF wird durch Wismutstücke ausgefällt, wobei aber infolge einer Unreinheit des Bi auch eine β-Strahlen aussendende Substanz mitfällt (Halbwertszeit 4,6—4,9 Tage). Die β- und α-Aktivitäten der Pb-Präparate aus der von RaF befreiten Lsg. ($PbCl_2$ u. $PbSO_4$) nehmen stark zu. Nach etwa $2^1/_2$ Monaten ist die Halbwertszeit 5,6—5,7 Tage, also den für RaE gefundenen Werten ziemlich genau entsprechend. Daß die Halbwertszeiten der beiden Substanzen verschieden sind, erklärt sich am einfachsten durch die Annahme von ST. MEYER u. SCHWEIDLER (Physikal. Ztschr. **8**. 457; C. **1907**. II. 672), daß das RaE nicht einheitlich ist, sondern sich aus zwei sukzessive erscheinenden Substanzen RaE_1 und RaF_2 zusammensetzt, von denen nur RaE_2 β-Aktivität besitzt. Die Annahme wird eingehend diskutiert. Daß das *Wismut* aus der Cotumnitlsg. *RaF niederschlägt*, wird durch besondere Verss. festgestellt (Halbwertszeit 140 Tage).

Der Vf. schließt, daß der Cotumnit kein Radium enthält, sondern nur Ra D, E und F. Uran oder andere radioaktive Substanzen fehlen ebenfalls. Daß sich die induzierte Aktivität des Radiums mit langsamer Umwandlung bei allen vulkanischen Gesteinen allergrößtenteils als Begleiter von Bleimineralien findet, hat seinen Grund darin, daß das RaD in allen seinen Eigenschaften dem Pb am nächsten steht: die Verbb. des RaD verflüchtigen sich bei ziemlich denselben Temperaturen wie die entsprechenden Bleiverbb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 630—38. 3/11. 1907. Neapel. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Aurelio Serra, *Über den Turmalin von Asinara (Sardinien).* Dieser in großen, schwarzen Krystallen auftretende *Turmalin*, D. 3,08, enthielt laut Analyse in %: SiO_2 35,43, B_2O_3 9,72, Al_2O_3 37,29, FeO 5,65, TiO_2 0,56, P_2O_5 Spuren, MnO 0,89, CaO 1,1, MgO 4,6, Na_2O 2,27, K_2O 0,64, F 0,12, H_2O bei 100° 0 und bei Rotglut 1,5. Dieser Turmalin würde daher der Formel $Si_{29}B_{14}Al_{36}Fe_4Mg_6Na_4H_8O_{108}$ entsprechen und ähnelt etwa dem grünschwarzen, von RAMMELSBERG (POGG. Ann. **1870**. 139. 379) beschriebenen Turmalin von Elba, dessen grüner Farbenton nach Vf. mit seinem verhältnismäßig hohen Mn-Gehalt zusammenhängt. Die beiden Turmaline unterscheiden sich nur durch ihren Si- und noch mehr durch ihren FeO-

und MgO-Gehalt. Etwas Ähnlichkeit zeigt auch der neuerdings von GRUBENMANN (Vierteljahrschr. der Naturforsch.-Gesellschaft in Zürich 1904. **49**. 376—91) analysierte Turmalin, D. 3,13—3,08. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 702 bis 704. 17/11. 1907. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

E. Reuning, *Über ein Vorkommen von Magnesiumpektolith aus dem grobkörnigen, hornblende- und glimmerführenden Diabas zu Burg bei Herborn.* Das weiße, perlmutter- bis seidenglänzende Mineral bildet feinfaserige, bisweilen verfilzte, radialstrahlig angeordnete Aggregate in Klüften der Burger Diabase (vergl. N. Jahrb. f. Mineral. BEIL.-Bd. **24**. 438), hat sehr starke Doppelbrechung, positiven Charakter, D. 2,688, ist in HCl nicht immer völlig l. und ergibt unter einigen Annahmen u. Abänderungen auf Grund der unten stehenden Analyse von DITTRICH die Formel $H_{11}Ca_2Mg_3Na_4Si_{12}O_{36}$. Diese Formel stimmt zwar nicht gut mit der für Pektolith gebräuchlichen $NaHCa_2Si_3O_9$ überein, das Mineral wird aber doch zu der Gruppe gerechnet u. wegen des reichlichen Mg *Magnesiumpektolith* genannt. Es ist nicht sehr beständig und scheint in Prehnit überzugehen:

						H_2O	H_2O			
SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	(unter 110°)	(über 110°)	CO_2	Cl	Summe
54,11	0,64	5,54	24,84	6,63	0,21	1,78	5,32	0,82	Sp.	99,89.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 739—41. 15/12. 1907. Gießen.) HAZARD.

Étienne-A. Ritter, *Die Kupferlagerstätte von Evergreen.* In Gilpin Co., Colorado (U. St.), setzt in krystallinen Schiefern ein wahrscheinlich tertiärer Eruptivgang auf, der aus Quarz, Orthoklas, Albit, Ägirinaugit, Enstatit und Diallag besteht, 1—4 m mächtig ist und das durchsetzte Gestein bis zu 20 m Entfernung quarzit- oder gneißartig metamorphosiert hat. Dabei tritt Pyroxen in sehr wechselnden Verhältnissen ein, ja bankweise entsteht ein Pyroxenit. Bornit und Chalkopyrit treten sowohl im metamorphen wie im eruptiven Gestein auf. Ersterer bildet sowohl Einschlüsse als auch Umhüllungen der übrigen Konstituenten der Eruptivmasse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1187—88. [9/12.* 1907.].) HAZARD.

L. de Launay, *Antreffen von Granit im diamantführenden Schlot der Mine de Beers.* Als die Mine 400 m tief war, sagte Vf. 1897 voraus, sie würde bei 600 m Granit antreffen und stützte sich darauf, daß Bruchstücke von den Wänden erfahrungsgemäß etwa 170 m hoch emporgerissen worden sind. Tatsächlich ist bei 641 m der Granit angetroffen und bis jetzt 200 m tief verfolgt worden. Vf. sieht damit seine Theorie über die Entstehung der Diamanten im Granitmagma bewiesen. Die Kimberleymine hält bei 840 m noch im Vaalkonglomerat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1188—89. [9/12.* 1907.].) HAZARD.

Felix Jentzsch, *Die Radioaktivität der Kissinger Heilquellen.* Gemessen wird nach ELSTER u. GEITEL unter graphischer Korrektur für die induzierte Aktivität, unter Berücksichtigung der im W., in der Wasserflasche, den Schläuchen etc. zurückgebliebenen Emanation und unter Berücksichtigung der Absorption der Gefäßwände. In dem W. dreier Quellen (Rakoczy, Pandur und Max) ist Radium- und Thoraktivität nebeneinander vorhanden, wobei die letztere weitaus überwiegt. Das W. selbst scheint emanierende Salze gel. zu enthalten. Die Intensität der Sättigungsströme pro Liter W. sind: Rakoczy frisch $2{,}86 \times 10^{-3}$ e. s. e., nach drei Jahren noch $0{,}21 \times 10^{-3}$ e. s. e., Pandur frisch $2{,}61 \times 10^{-3}$ e. s. e., Max frisch $3{,}33 \times 10^{-3}$ e. s. e. Die Abklingungskurven der von den Sedimenten zweier einige m entfernten Salinequellen auf einem Bleidraht induzierten Aktivität sind der des Th sehr ähnlich (Sättigungsstrom, auf 1 g Sediment umgerechnet, $0{,}06 \times 10^{-3}$ e. s. e).

Anhangsweise werden die Aktivitäten von drei im *Westerwald bei Obershausen* (2 Meilen von Weilburg a. d. Lahn) erbohrten Quellen angegeben (0,3—1,03 × 10^{-8} e. s. e). Die am tiefsten im Tal gelegene Quelle scheint hauptsächlich durch gel. Thorsalze aktiv zu sein; talaufwärts wird der Salzgehalt kleiner, der Einfluß der Emanation größer. (Physikal. Ztschr. **8**. 887—90. 1/12. [7/10.] 1907. Aschaffenburg a/M. Elektrotechn. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

S. Kohn, *Über die Möglichkeit einer Massenbestimmung aus der Beobachtung der Fallbewegung geeigneter Niederschläge.* Man beobachtet in einem Meßzylinder das Fallen eines Nd. nach dem Umschütteln. Bei gleichen Mengen Nd. ist die Falldauer zwischen zwei bestimmten Marken des Zylinders konstant; mit zunehmender Menge des Nd. nimmt die Reibung und infolgedessen die Fallzeit zu. Man kann daher die Menge des Nd. aus der Fallzeit schätzen, wenn man unter gleichen Bedingungen arbeitet. Ist der Nd. im Vergleich zum Gefäß klein, teilt sich der Nd. in eine dichtere, schneller fallende, u. eine weniger dichte, langsamer fallende Zone. Vf. teilt einige Beobachtungen mit *Bariumcarbonat* u. *Eisenhydroxyd* mit, welche die Möglichkeit derartiger Beststt. ergeben, wenn die zum Vergleich dienenden bekannten Mengen Nd. nicht zu sehr von der zu bestimmenden Menge abweichen. Durch die große Zahl der zu erfüllenden Bedingungen (Gleichheit der Temperatur, Dichte, Korngröße etc.) und die Schwierigkeit ihrer Erfüllung ist eine praktische Verwendung nur in seltenen Fällen wahrscheinlich. (Chem.-Ztg. **31**. 1287—88. 28/12. 1907. Kasnau.) GROSCHUFF.

H. Van Gulik, *Mitteilung über ein Butyrometer, speziell für Fettbestimmung in Käse konstruiert.* Zur Verwendung bei der Fettbest. im Käse nach GERBER durch Auflösen des Käsestoffes in H_2SO_4 benutzt Vf. das in Fig. 11 abgebildete Butyro-

Fig. 11.

meter für 3 g Käse mit flachem oder rundem Meßteil. Er hält es für zweckmäßiger als das von GERBER angegebene „Produktenbutyrometer", weil seine Meßstriche weniger dicht stehen, weil es kürzer und darum bequemer zu handhaben ist und außerdem weniger Käse verlangt. Zu den 3 g Käsestoff setzt man erst 15 ccm H_2SO_4, schüttelt und füllt nach eingetretener Auflösung H_2SO_4 und Amylalkohol bis Teilstrich 35 nach. Der App. wird von J. C. TH. MARIUS, Utrecht, in den Handel gebracht. (Chemisch Weekblad **4**. 803—5. 7/12. [12/10.] 1907. 's Gravenhage.) LEIMBACH.

Jakob Litzendorff, *Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden und in Pflanzen.* HNO_3 läßt sich in Böden nach BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 861; C. **1905**. I. 900) mittels Nitron sehr genau bestimmen, wenn auf 100 g Boden mindestens 2—3 mg Nitrat-N kommen. In Auszügen aus nitratärmeren Böden ist dies nicht ohne weiteres möglich, da sich die Lsg. beim Konzentrieren durch Eindampfen, oder indem man sie wiederholt zum Ausziehen neuer Bodenproben verwendet, zugleich auch an einem die Krystallisation des Nitronnitrates hemmenden Körper anreichert. Die gleiche Hemmung wird

auch bei durch Hitze sterilisierten Bodenauszügen beobachtet; sie ist zu beseitigen durch eine Vorbehandlung der Auszüge mit H_2O_2. Es ist nicht zu befürchten, daß hierdurch HNO_2 gebildet werden könnte, da in Böden normaler Weise kein NH_3 oder nur in verschwindenden Mengen vorhanden ist; aus NH_3-reichen Böden müßte dieses allerdings erst vertrieben werden, da NH_3-Salze mit H_2O_2 merkliche Mengen HNO_2 bilden. Verss. an einer nitratreichen Senfgrünsubstanz haben gezeigt, daß das bisherige Verfahren der Nitratbest. in Pflanzen offenbar zu hohe Werte liefert. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2209—13. 20/12. [1/10.] 1907. Göttingen. Landwirtschaftl. bakteriol. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

R. Lochmann, *Arsennachweis mit Hilfe von Sublimatlösung*. Vf. berichtet über einen einfachen As-Nachweis in Ggw. von SbH_3, H_2S und PH_3. In ein Glas gibt man einige Körner arsenfreies Zn, ca. 50 ccm W. u. eine zur H-Entw. genügende Menge arsenfreie HCl, verschließt mit einem Korke, durch dessen Bohrung ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit dem einen zu einer Spitze ausgezogenen Ende in ein Reagensglas führt, das mit 5%ig. wss. Sublimatlösung halb gefüllt ist. Bei S-haltigen Substanzen schaltet man eine kleine Waschflasche mit Bleilösung dazwischen. Hat man sich durch $^1/_4$-stdg. H-Entw. von der Abwesenheit von As in den angewendeten Reagenzien überzeugt, so gibt man die zu prüfende Substanz hinzu. Bei Anwesenheit von As scheidet sich nach 10—20 Min. ein feinflockiger, blaßgelber Nd. aus, der je nach der Konzentration aus einfach, zweifach oder dreifach *Quecksilberarsin* besteht. Bei überschüssiger $HgCl_2$-Lsg. bildet sich aus:

$$2AsH(HgCl)_2 + 8HgCl_2 + 6H_2O = As_2O_3 + 6Hg_2Cl_2 + 8HCl + 3H_2O;$$

bereits nach 2 Stdn. kann man die oktaederfg. As_2O_3-Krystalle beobachten.

Die Anwesenheit von viel freier HCl verhindert die B. von Kalomel und das Auskrystallisieren der As_2O_3. Diese Eigenschaft kann zum Nachweis von AsH_3 neben SbH_3 benutzt werden. Während die Fällung des SbH_3 in $HgCl_2$-Lsg. rein milchigweiß ist und auch auf Zusatz von HCl nicht verändert wird, zeigt sich auf sofortigen Zusatz von HCl selbst bei geringen Spuren von As sofort die citronengelbe Farbe des Quecksilberarsins.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Sb verhindert jedoch die B. von Arsenkrystallen. Vf. empfiehlt, bei *Harnunterss.* eine geräumige Flasche zu nehmen und eine Waschflasche mit Plumb. acetic. bas. sol. einzuschalten. Bei *Mauerwerk* und *Tapeten* digeriert man zuerst mit H_2O und HCl in der Wärme und läßt alle CO_2 entweichen; auch hier ist Einschalten einer Waschflasche geboten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 744—45. 28/12. 1907.) VOLLAND.

Francis C. Frary, *Die schnelle elektroanalytische Bestimmung von Zink*. Bezugnehmend auf die einschlägigen Arbeiten von EXNER (Journ. Americ. Chem. Soc. 5. 896; C. **1903**. II. 1210), INGHAM (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1269; C. **1904**. I. 1758), LANGNESS (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 459; C. **1907**. II. 93), MEDWAY (Ztschr. f. anorg. Ch. **42**. 114; C. **1904**. II. 809) u. a. m., die sämtlich elektrolytische Bestst. mit rotierender Anode betreffen, faßt Vf. seine eigenen, im Original durch eine Reihe von Tabellen veranschaulichten Unterss. in folgendem zusammen: 1. Mit elektromagnetischer Rührung des Elektrolyten läßt sich 0,1 g Zn auf einer Nickeldrahtnetzkathode durch 4,5 Amp. in 30 Min. vollständig niederschlagen. Man braucht ca. 8 g NaOH in dem Elektrolyten und kühlt denselben. — 2. Für Mengen von Zn bis 0,2 g gebraucht man 4—5 Amp. während 15 Min. u. dann ca. 1,5 Amp. während weiterer 20 Min. Die anderen Bedingungen wie in 1. — 3. Die Prüfung der abgesaugten Fl. ist notwendig. — 4. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß vollständige Fällung von 0,2 g Zn in 15—20 Min. mit 5 Amp.

bewirkt wird, wie EXNER und INGHAM (l. c.) angeben. Nach den Verss. des Vfs. scheint es auch unwahrscheinlich, daß die übereinstimmenden Resultate von LANGNESS (l. c.), wonach das Zn in 3 Min. mittels 10—13 Amp. gefällt war, vollständige Fällungen darstellen. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2247—50. 27/12. [17/7.] 1907. Berlin. Elektrochem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

A. B. Lyons, *Einige neue Alkoholtabellen.* Vf. hat 3 neue Tabellen zur *Best. des Äthylalkoholgehaltes* von Fll. aufgestellt, die speziell für pharmazeutische Zwecke dienen sollen. Tabellen u. begleitende Erläuterungen sind im Original einzusehen. (Pharmaceut. Review **25**. 353—61. Dez. 1907. Detroit. Mich.) VOLLAND.

Marcel Duboux u. **Paul Dutoit**, *Über eine Bestimmungsmethode des Alkohols im Wein.* Vff. haben eine Bestimmungsmethode des A. im Destillate des Weins mit Hilfe der *kritischen Lösungstemperatur* (TCD) ausgearbeitet. Die Ausführung dieser Methode, deren Prinzip von DUCLAUX herrührt (vergl. CRISMER, Bull. Soc. Chim. Belgique **18**. 18; C. **1904**. I. 1479 und TIMMERMANNS, Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 129; C. **1907**. I. 1008) ist folgende: Zuerst wird eine Mischung von 5 Raumteilen Anilin und 3 Raumteilen 95%ig. A. (Fl. A) oder 1 Raumteil Nitrobenzol u. 9 Raumteilen 95%igem A. (Fl. B) bereitet. Dann werden in einem Reagensglas (Durchmesser 3,5 cm, Länge 15 cm), das mit einem kleinen Rührer und mit einem Zehntelgrade anzeigenden Thermometer versehen ist, 15 ccm der Fl. A oder B und 10 ccm der Lsg., deren Alkoholgehalt man bestimmen will, gegeben. Das trübe Gemisch wird bis zur Klärung unter Umrühren erwärmt, dann erkalten gelassen und genau die Temperatur abgelesen, bei der es sich wieder trübt. Mittels einer Tabelle wird darauf der Alkoholgehalt bestimmt. — Um eine solche Tabelle aufstellen zu können, muß man die Beziehungen zwischen der TCD und dem Alkoholgehalt feststellen. Zu diesem Zwecke nimmt man 3 verschiedene Lsgg. mit einem Alkoholgehalt von ca. 8, 10, 12%, bestimmt letzteren genau mittels eines Pyknometers u. führt die TCD-Bestst. dieser Lsgg., wie vorher angegeben ist, aus. Dann trägt man die Alkoholprozente als Ordinaten und die TCD als Abszissen in ein Koordinatensystem ein und erhält so eine Gerade. Soll die TCD-Methode genau mit den Resultaten, die man bei der Best. der D. des Weindestillates erhält, in Einklang gebracht werden, so muß jedesmal 0,1 vom Alkoholgehalt obiger Lsgg. abgezogen werden. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 753—55. 30/11. 773—74. 7/12. 1907; Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 4—9. 15/1. Lausanne. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

P. Soltsien, *Zur Prüfung des Honigs.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich in einem verfälschten Honig oft Spuren von *Eisen* finden, denen man im Stärkesirup, Invertzucker und anderen Verfälschungsmitteln begegnet, und empfiehlt, die Prüfung auf Eisen zweckmäßig mit derjenigen auf Eiweiß zu verbinden: Eine Lsg. von 1 Tl. Honig in 3 Tln. W. wird mit Essigsäure angesäuert und mit Ferrocyankalium versetzt. Reine Honige geben hierbei starke Trübung u. bald einen weißlichen Nd., die mit jenen Surrogaten versetzten eine schwächere Trübung u. einen mehr oder weniger blau gefärbten Nd. — Vf., der natürlichen Honig bisher noch nicht eisenhaltig gefunden hat, empfiehlt, diesbezügliche Proben mit augenblicklich im Handel befindlichen Präparaten vorzunehmen. Hat weißer Rübenzuckersirup als Verfälschungsmittel gedient, so findet sich allerdings kein Fe, dieser Zusatz läßt sich jedoch bekanntlich durch die Polarisation nachweisen. Ist dem Vorkommen oder Fehlen von Fe auch keine ausschlaggebende Bedeutung beizumessen, so dürfte diese Prüfung doch zur Kontrolle dienlich sein. (Pharmaz. Ztg. **52**. 1071. 25/12. 1907. Görlitz.) VOLLAND.

W. Bremer, *Über ein neues Verfahren zur schnellen Bestimmung der Trockensubstanz im Weizenkleber.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 682—86. 1/12. 1907. Dresden-Plauen. Lab. der Hofmühle, Firma T. Bienert. — C. **1907**. II. 2073.) Rühle.

J. Martenson, *Eine Teeuntersuchung.* Gilt es festzustellen, ob ein importierter Tee „havariert" sei, d. h. Seebeschädigung erlitten habe und durch Seewasser verdorben sei, so empfiehlt Vf. folgende Methode der *Best. des Cl-Gehaltes:* ca. 5 g des gepulverten und bei 100° getrockneten Tees werden mit k. W. eine Nacht hindurch maseriert, dann h. ausgezogen, 20 ccm des Filtrats mit wenig Salpeter in einer Pt-Schale eingedunstet, abgeraucht, der kohlige Rest mit W. und etwas Salpeter eingedunstet, abgeraucht, in etwas HNO_3-haltigem W. w. gelöst, mit $CaCO_3$ neutralisiert u. die völlig klare Lsg. mit $^1/_{10}$-n. Silberlsg. titriert. — 5 verschiedene Proben nicht havarierten Tees zeigten im Durchschnitt pro 100 Tle. ca. 0,0545 Tle. Cl, während ein mit Seewasser in Berührung gekommener Tee wesentlich höhere Cl-Werte ergeben würde.

Benetzt man normalen Tee mit wenig W. und stellt ihn in die Wärme, so bilden sich auf ihm bald Schimmelpilze; bei einem mit Seewasser benetzten Tee tritt keine oder eine nur sehr geringe Pilzentw. auf. (Pharm. Post **40**. 912. 29/12. 1907. St. Petersburg.) Volland.

A. Rosam, *Beurteilung der Farbe für Butter und Käse.* Vf. schlägt als Vergleichslg. eine Lsg. von 1 g Kaliumdichromat in 1 l vor (vergl. hierzu Kayser, S. 303). (Milch-Ztg. **36**. 605—6. 21/12. 1907. Pilsen, Milchversuchsstat.) Rühle.

Cyril Bergtheil und **R. V. Briggs**, *Die Bestimmung des Indigos in indigohaltigen Pflanzen.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 182; C. **1907**. I. 1289.) Die beiden von Orchardson, Wood und Bloxam (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 4; C. **1907**. I. 847) zur Best. des aus den Blättern indigohaltiger Pflanzen zu erhaltenden Indigos, die Persulfat- u. die Isatinmethode, sind für die Praxis nicht brauchbar; denn beide geben völlig irreführende Resultate, wenn man nicht den genauen Indicangehalt der zu untersuchenden Proben kennt, um nach diesem die Mengen der anzuwendenden Reagenzien einzurichten. Ebensowenig bestätigt sich die Annahme, daß die Isatinmethode unter gewissen Bedingungen höhere Werte als die Persulfatmethode ergibt, wenn nur darauf geachtet wird, daß das gefällte Indirubin rein ist. Schließlich führt auch die Extraktionsmethode weder bei den frischen noch bei getrockneten Blättern zu einer völligen Erschöpfung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1172—74. 30/11. [4/11.*] 1907. London.) Franz.

R. Gaunt, **F. Thomas** u. **W. P. Bloxam**, *Analyse des Indigos* (III. Teil) *und der getrockneten Blätter von Indigofera arrecta und Indigofera sumatrana.* (Forts. von Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 4; C. **1907**. I. 847.) Zur Ergänzung der Vorschriften für die Tetrasulfonatmethode wird mitgeteilt, daß die Reinigung des Indigos durch Sublimation zur Vermeidung von Oxydation in einem möglichst guten Vakuum vorzunehmen ist; die Sublimation ist bei 420° auszuführen. Die so erhaltenen Krystalle werden mit siedendem Eisessig behandet, solange noch ein rotes Filtrat abläuft; hierauf kocht man sie mit Alkohol. Mit Rücksicht auf die von Perkin und Bloxam (Journ. Chem. Soc. London **91**. 279; C. **1907**. I. 1272) gemachte Feststellung, daß der natürliche Indigo durch Stoffe mit fast demselben N-Gehalt verunreinigt ist, kann nunmehr der N-Gehalt eines Präparates nicht mehr zur Beurteilung seiner Reinheit dienen; ähnlich liegen die Verhältnisse beim synthetischen Indigo. Bei der Sulfonierung des reinen Indigos genügt schon ein 20 Minuten

langes Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 (20% SO_3) auf 96—98°. Von größter Bedeutung für die Bildung der Tetrasulfosäure ist die Anwendung einer Säure der richtigen Konzentration, da bei nicht genügender Sulfonierung das K-Salz der Disulfosäure beim Aussalzen mit Kaliumacetat in der Lösung bleibt. Die zu verwendende S. muß daher analysiert werden; während ihrer Einw. muß aber durch Benutzung trockener Gefäße und Materialien und durch Schutz vor Luftfeuchtigkeit eine mögliche Verdünnung vermieden werden, da schon geringe Mengen W. die Konzentration der S. stark herabsetzen.

Rudolph Messel, *Analyse der rauchenden Schwefelsäure.* Man taucht eine nach 2 Seiten ausgezogene und gewogene Glaskugel von ca. 3 ccm Inhalt in die rauch. Schwefelsäure und schmilzt nach Eintritt einer genügenden Menge S. das obere Ende zu; nach sorgfältiger Reinigung der Kugel kühlt man mit W., schmilzt auch auf der anderen Seite zu und wägt. Nun bringt man die Kugel in eine Stöpselflasche von 300 ccm Inhalt, welche ca. 100 ccm W. enthält, hält den Stöpsel mit der Hand gut fest u. zertrümmert die Kugel durch eine kräftige Schüttelbewegung. Der Flascheninhalt wird auf 250 ccm verd., und von dieser verd. S. werden 50 ccm mit $^1/_2$-n. NaOH titriert. Der zehnte Teil der verbrauchten ccm $^1/_2$-n. NaOH gibt in g die Menge des gesamten SO_3; zieht man diesen Wert von dem Gewicht der angewandten S. ab, so findet man die Menge W., aus welcher die Menge des als H_2SO_4 vorliegenden SO_3 berechnet wird. Die Differenz der beiden Zahlen für gesamtes u. gebundenes SO_3 wird zur angewandten Menge S. ins %-Verhältnis gesetzt. Die sehr geringen Mengen Fe u. SO_2 in der rauch. Schwefelsäure können vernachlässigt werden. — Um eine rauch. S. C mit s% SO_3 aus zwei anderen, A mit x% SO_3 u. B mit y% SO_3, wobei $x > s > y$ sein muß, darzustellen, verfährt man nach der Gleichung: $\frac{s-y}{x-y}$ Tle. A $+$ $\frac{x-s}{x-y}$ Tle. B $=$ 1 Tl. C. Arbeitet man mit 100%ig. H_2SO_4, dann wird $y = 0$. Zur Darst. von a g einer S. mit 25% SO_3 aus x g S. mit 40% SO_3 und y g gewöhnlicher kons. S. (96% H_2SO_4) berechnet man $\frac{4y \cdot 80}{100 \cdot 18} = \frac{8y}{45}$ g SO_3, das zur Bindung des W. der kons. S. verbraucht wird; dann gelten die beiden Gleichungen: $\frac{40x}{100} - \frac{8y}{45} = \frac{25a}{100}$ und $x + y = a$.

Neben der eben erklärten Unvollständigkeit des Aussalzens haben BERGTHEIL und BRIGGS (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 182; C. **1907**. I. 1289) auch die Titration des Tetrasulfonats mit $KMnO_4$ als fehlerhaft hingestellt. Es läßt sich aber experimentell nachweisen, daß unter den Bedingungen der Sufonierung keine mit Permanganat nachweisbare Menge SO_3 in der Schwefelsäure zurückbleibt; auch ist der benutzte Umrechnungsfaktor (1 ccm $KMnO_4$-Lsg. 1 : 1000 = 0,0022 g Indigo in Lsg. 1 : 5000) durch zahlreiche Verss. mit Indigodi- und -tetrasulfosäure sichergestellt, abgesehen davon, daß er auch mit dem der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (Chemie des reinen Indigos, Broschüre 1900) übereinstimmt. Wenngleich dieser Faktor etwas von der Konzentration abhängig ist, so ist doch die Abnahme des $KMnO_4$-Verbrauches bei einer Verdünnung auf 1 : 10000 nur sehr gering.

Die Gewinnung eines völlig reinen Indigos nach dem Reinigungsverf. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (vgl. Broschüre) gelingt, wenn man die letzte Krystallisation des Prod. aus Eg. so ausführt, daß man den fein verteilten Indigo mit Sand vermischt im Soxhlet mit Eg. extrahiert. Der mühevolle Weg dieses Verf. läßt wohl den Schluß zu, daß die gelegentlich vorgeschlagenen Krystallisationsprozesse kein für die Ausarbeitung einer analytischen Methode genügend reines Präparat liefern. Analysiert man den synthetischen Indigo „Indigo B.A.S.F. rein" nach der Tetrasulfonalmethode, so findet man, wie auch schon früher an älteren Proben, einen

Gehalt von 91,5% an reinem Farbstoff, während er nach Angaben der Fabrik 98% enthalten soll. In Übereinstimmung mit den Resultaten der Analyse kann man einer Probe dieses Indigos durch verschiedene Lösungsmittel 5,87% des Gewichtes entziehen, woraus schon ein Gehalt von weniger als 94,2% folgt. Die Untersuchungsmethode von BERGTHEIL u. BRIGGS liefert aber einen Wert von 98%, womit die bereits früher gemachte Feststellung, daß sie zu hohe Werte liefert, bestätigt wird.

Für die Analyse der Blätter ist allein die Isatinmethode brauchbar (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 4; C. **1907**. I. 847): man extrahiert 5 g Blätter mit W. und überzeugt sich von der Vollständigkeit der Extraktion, indem man die letzten Waschwässer gesondert sammelt und in ihnen mit Persulfat und verd. H_2SO_4 auf Indican prüft. Ist der Indigogehalt höher als 0,94%, so verwendet man mehr W., füllt zu 1 l auf u. nimmt passende Teile davon zur Analyse. Am besten ist es, wenn man aus 250 ccm Lsg. ca. 0,1 g Indirubin erhält; hierzu fügt man 0,1 g Isatin hinzu, kocht 5—10 Min. im CO_2-Strom und läßt langsam 15—20 ccm reiner HCl einfließen; hierauf kocht man noch 20—30 Min. und filtriert durch ein gewogenes Filter. Es wäre möglich, daß beim längeren Kochen des Glucosids mit HCl Furfurol gebildet würde, das aber nur eine sehr geringe Verminderung der Indirubinmenge herbeiführen könnte. Verss. mit reinem Indican (PERKIN, BLOXAM, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1715; C. **1907**. II. 2060) gaben theoretische Ausbeuten an chemisch reinem Indirubin. — Die Persulfatmethode gibt zu niedrige Resultate, wahrscheinlich wegen weitergehender Oxydation durch überschüssiges Oxydationsmittel.

Durch Einw. des unl. Enzyms von BEIJERINCK (Proc. K. Akad. Wetensch. **1900**. 120) auf Indicanlsgg. erhält man unter verschiedenen Bedingungen nur eine geringe Menge Indigo im Vergleich zu der nach der Isatinmethode abzuscheidenden Menge Indirubin. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1174—82. 30/11. [4/11.*] 1907. Leeds. Univ. CLOTHWORKERS Research Lab.) FRANZ.

Constantin Kollo, *Beiträge zur Wertbestimmung galenischer Präparate. Rasche Wertbestimmung des Extr. fluid. Hydrastidis.* Die für das deutsche Arzneibuch IV von O. LINDE angegebene Prüfungsmethode für das *Hydrastisfluidextrakt* und eine andere von RÖDER (Jahresber. über die Tätigkeit des analyt. Laboratoriums von PH. RÖDER, III. Jahrg. 1906) geben zwar sehr genaue Resultate, erfordern aber längere Zeit zur Ausführung. Vf. empfiehlt zur raschen und annähernd genauen Informierung über den *Hydrastingehalt* eines Fluidextraktes eine Titration des verd. Extraktes mit MEYERS *Reagens* (*Kaliumquecksilberjodid*). 20 ccm Fluidextrakt verdünnt man in einem Meßkolben mit dest. W. auf 100 ccm. In 5 Probierrohren versetzt man je 10 ccm von dieser verd. Extraktlsg. (ein gutes Extrakt muß mindestens 1,8% Hydrastin enthalten) mit 1,5, 1,6, 1,7, 1,8 u. 1,9 ccm MEYERscher Lsg., schüttelt gut durch und filtriert jede Probe separat. Je 1 Tropfen der Filtrate versetzt man mit je 1 Tropfen einer Lsg., die man sich herstellt durch Verdünnen von ca. 20 Tropfen Hydrastisfluidextrakt mit ca. 5 ccm W. Die Tüpfelprobe nimmt man auf einer auf schwarzem Untergrund gestellten Glasplatte vor. In demjenigen Filtrate, wo die 1. Fällung auftritt, ist die Fällung vollendet. — Multipliziert man die in dem entsprechenden Probierrohre zugesetzte Anzahl ccm MEYERscher Lsg. mit 0,0223 und multipliziert dann wiederum das Prod. mit 50, so erhält man die in % ausgedrückte Hydrastinmenge.

Bei mehr als 2% Hydrastingehalt wird natürlich diese Anzahl ccm MEYERscher Lsg. nicht ausreichen. In diesem Falle macht man eine neue Verdünnung von Fluidextrakt und versetzt wie oben mit größeren Mengen MEYERscher Lsg. — Diese Methode kann auch zur Alkaloidbest. in anderen Extrakten und Präparaten verwendet werden. (Pharm. Post **40**. 912—14. 29/12. 1907. Bukarest.) VOLLAND.

C. T. Bennett, *Bestimmung von Cineol in Eucalyptus- und Cajeputölen.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß die H_3PO_4-Methode gute Ergebnisse liefert, wenn nicht der Gehalt der betreffenden Öle an Cineol unter 50% beträgt. Bei einem Vergleich dieser Bestimmungsmethode mit der vor kurzem von SCHIMMEL & Co. empfohlenen (Geschäftsbericht Oktober **1907**. 31; C. **1907**. II. 1741) mittels kons. Resorcinlsg. ergaben sich Differenzen von etwa 20% und mehr; Vf. neigt aber der Ansicht zu, daß die nach dem ersten Verf. gewonnenen Resultate der Wahrheit näher kommen, und meint, daß, ehe nicht der Beweis dafür erbracht sei, daß die kons. Resorcinlsg. nicht auch andere Bestandteile der Öle außer Cineol löse, die auf ihre Anwendung gegründete Methode nicht als genaue angesehen werden könne. Beim H_3PO_4-Verf. muß die Doppelverb. stark abgepreßt werden; Waschen mit PAe. ist zu widerraten. Um das erhaltene Resultat zu kontrollieren, kann die fraktionierte Dest. herangezogen werden, wobei man die Menge des zwischen 175 und 185° übergehenden Anteils ermittelt. (The Chemist and Druggist **72**. 55. 12/1.) HELLE.

G. Fendler und **O. Kuhn**, *Neue Studien über Kautschuk und Kautschuntersuchung.* Nach einer einleitenden Besprechung der bisher vorgeschlagenen Methoden zur Unters. von Rohkautschuksorten berichten Vff. über Verss., die das *Verhalten des Kautschuks gegen Lösungsmittel und die Best. durch Fällen aus seinen Lgg. mit Alkohol* betreffen. Als Untersuchungsmaterial dienten 4 verschiedene Proben Parakautschuk, eine Probe Pinky-Madagaskar und eine Probe Manihotkautschuk aus Ugambo, als Lösungsmittel Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Aus den Verss. geht hervor, daß die Löslichkeit des Kautschuks in k. Lösungsmitteln bei der Versuchsanordnung, wie sie für praktische Kautschukbestst. in Betracht kommt, vielfach eine unvollkommene und, je nach der Art des Lösungsmittels, der Dauer der Einw., der Temperatur, der Häufigkeit des Schüttelns und dem Grade der Zerkleinerung, schwankende ist. Aus dem Umstande, daß erhitzt gewesener Kautschuk in PAe. beträchtlich leichter l. und die Lgg. des erhitzten Kautschuks beträchtlich weniger viscos waren, schließen Vff., daß bei der Löslichkeit der Grad der Polymerisation eine wichtige Rolle spielt. CCl_4 war bei den angewandten Versuchsbedingungen das beste Lösungsmittel. Die Verss. zeigen, daß sich das von FENDLER (Gummi-Ztg. **18**. 828; C. **1904**. II. 266) angegebene Alkoholfällungsverfahren, das sich bei afrikanischen Kautschuksorten gut bewährt hat, nicht zu einer allgemein brauchbaren Methode ausarbeiten läßt. Durch die Behandlung mit warmen Lösungsmitteln wird die Löslichkeit erhöht, doch waren die Lgg. bei den angegebenen Lösungsmitteln trotz 30stdg. Erhitzens noch so unvollkommen, daß die Verss. auch nach dieser Richtung hin keine Aussicht auf Erfolg boten.

Weitere Verss. der Vff. betrafen die *Best. des Kautschuks als Tetrabromid* (vgl. BUDDE, Veröffentl. aus dem Gebiete des Militärsanitätswesens **1905**. Heft 29; C. **1905**. II. 172). Auf Grund dieser Verss. wird zur Best. des Kautschuks im Rohkautschuk die folgende Modifikation des BUDDEschen Verf. vorgeschlagen: Ca. 1 g des fein zerschnittenen Kautschuks wird in einem mit Glasstopfen versehenen 100 ccm Meßkolben mit ca. 60 ccm Toluol übergossen. Den Kolben stellt man offen in ein sd. Wasserbad und schüttelt nach jedesmaligem Aufsetzen des Stopfens häufig und kräftig um. Der Kautschuk löst sich je nach seiner Art in kürzerer oder längerer Zeit bis auf heterogene Beimengungen völlig auf. Die entstandene Fl. ist meist so wenig viscos, daß man sie durch einfaches Absetzenlassen sich klären lassen kann. Gewöhnlich genügt es, die Lsg. ohne weiteres Absetzenlassen durch Watte zu filtrieren. Vom Filtrate werden 10 ccm in einem kleinen in $^1/_{10}$ ccm geteilten Meßzylinder abgemessen und unter Nachspülen mit einigen ccm CCl_4 in einem 200-ccm-Becher gebracht. Das Becherglas wird so in ein sd. Wasserbad eingehängt, daß es vollkommen von Wasserdämpfen umgeben ist. Sobald das

Toluol-CCl_4-Gemisch verdampft ist (nach ca. $^1/_2$ Std., zu langes Erhitzen ist zu vermeiden), wird der Rückstand unter Umrühren mit einem Glasstabe in 50 ccm CCl_4 aufgenommen. Dann setzt man 50 ccm des BUDDEschen Bromierungsgemisches (siehe S. 175) hinzu und läßt das mit einem Uhrglase bedekte Becherglas 24 Stdn. lang stehen. Man rührt nun mit 50 ccm absol. A. kräftig durch, sammelt den in leicht filtrierbarer Form abgeschiedenen Bromkautschuk auf einem bei 50—60° getrockneten Filter, wäscht zunächst mit einem Gemisch aus 2 Tln. CCl_4 und 1 Teil absol. A., dann mit absol. A. allein aus u. trocknet bei 50—60° zur Gewichtskonstanz. 456 g Bromkautschuk entsprechen 136 g Reinkautschuk.

Ein weiterer Teil der Abhandlung betrifft die *Best. des Kautschuks als Nitrosit.* Auf Grund neuer Verss. und der Ergebnisse früherer Unterss. kommen Vff. zu dem Schluß, daß die Nitrositmethode in ihrer heutigen Form (vgl. ALEXANDER, Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1355; C. **1907**. I. 1795) nicht zur quantitativen Best. der Kautschuksubstanz geeignet sei. Den Vff. erscheint es auch wenig aussichtsvoll, diesen Weg weiter zu beschreiten.

Am Schluß wird über Beobachtungen betreffs der *Einw. des Luftsauerstoffs auf Kautschuk* berichtet, aus denen hervorgeht, daß nicht alle Kautschuksorten durch den Luftsauerstoff wesentlich beeinflußt werden, und daß die bei längerer Aufbewahrung des Rohkautschuks eintretenden Veränderungen häufig nur physikalischer Natur sind. (Gummi-Ztg., Dresden, **22**. 132—34. 160—63. 215—19. 249—52. 8/11. bis 6/12. 1907. Pharmas. Inst. der Univ. Berlin.) ALEXANDER.

Last, *Einiges über Regenerate.* Vf. berichtet über Verss. zur Prüfung der Anwendbarkeit der Nitrosatmethode (vgl. ALEXANDER, Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1355; C. **1907**. I. 1795) für die *Analyse von regeneriertem Kautschuk.* Bei 5 Proben von regeneriertem Kautschuk, von denen 4 aus einer Fabrik stammten, gelang es dem Vf. nicht, in einer Operation quantitativ Nitrosatbildung herbeizuführen. Erst nach mehrmaliger Extraktion mit Essigester und erneuter Nitrosierung konnte ein mit nitrosen Gasen nicht mehr reagierender Rückstand erhalten werden. Ein Vers. durch längeres Stehen und darauffolgendes andauerndes Kochen in Bzl. eine vollständige Quellung des Materials und damit quantitative Nitrosatbildung zu erzielen, war erfolglos. Dagegen konnte aus einer aus entharztem Para dargestellten Probe von vulkanisiertem Kautschuk glatt das Nitrosat erhalten werden. Vf. glaubt, daraus schließen zu müssen, daß die Nitrosatmethode bei der Analyse von Regeneraten nicht anwendbar sei, und daß sich Regenerate anders gegen nitrose Gase verhalten, als gewöhnlicher vulkanisierter Kautschuk. — Zum Schluß werden die Ergebnisse einer Studie über die *Oxydationsfähigkeit von Regeneraten* angeführt. Die ermittelten Oxydationszahlen liegen zwischen denen mittlerer Sorten von Rohkautschuk und vulkanisiertem Kautschuk. (Gummi-Ztg., Dresden, **22**. 134—35. 8/11. 1907. ALEXANDER.

Hugo Kühl, *Kautschukuntersuchungen.* Vf. berichtet über eine Prüfung verschieder Kautschuksorten nach den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches IV. Die Vorschrift, daß 2 g Kautschuk sich innerhalb einiger Stunden in 30 g Benzin lösen sollen, ist selbst bei den besten Sorten nicht einwandfrei. Unter starkem Aufquellen wird fast alles Bzn. aufgenommen, während eine dickfl. Lsg. zurückbleibt. Auch bei Verwendung von Bzl., PAe., CS_2 sind immer zwei Phasen erkennbar. Für die Soda-Salpeterschmelze sind 0,2 g Substanz zu wenig, um ein Urteil abgeben zu können. Es müssen für die Oxydationsschmelze 3—4 g, mindestens aber 2 g Kautschuk verwendet werden. Vf. hält auch eine eingehendere Prüfung der Schmelze, besonders auf die Ggw. von ZnO, Talkum und Eisen für erforderlich. Von besonderem Wert ist die Best. der Dichte, die am bequemsten in der Weise ausgeführt wird, daß man durch Vermischen von 50 ccm W. und

60 ccm 86%igem A. verd. A., D. 0,933, darstellt. In einem solchen Gemisch schwimmt guter Kautschuk tief unterhalb der Oberfläche. Der Kautschuk tritt aber an die Oberfläche heran, wenn man durch Wasserzusatz das spezifische Gewicht der Flüssigkeit auf 0,943 erhöht. (Apoth.-Ztg. **22**. 1127—28. 25/12. 1907.) ALEXANDER.

Fritz Roser, *Vergleich zwischen der alten Filterglockenmethode und der neuen Schüttelmethode bei verschiedenen Gerbstoffen.* Der Unterschied zwischen den Ergebnissen des neuen und des alten Verfahrens ist gering. Von den untersuchten Rohstoffen gaben Myrobalanen den größten Unterschied (10,46% Nichtgerbstoffe nach dem alten, gegen 13,60% nach dem neuen Verf. (vgl. SCHORLEMMER u. SICHLING, S. 304). Vf. gibt dem neuen Verf. den Vorzug, weil hierbei das Stopfen der Filterglocke wegfällt. (Collegium **1907**. 447—48. 21/12. [5/12.] Feuerbach.) RÜHLE.

Leopold Singer, *Zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden von Mineralölen.* Vf. weist zunächst auf einen Aufruf in der Zeitschrift Naphtha hin, in der ZALOZIECKI und Vf. für einheitliche Untersuchungsmethoden bei Mineralölen eintreten. Selbst amtliche Institute finden abweichende Resultate. Z. B. wurden bei 2 Mineralschmierölen von drei verschiedenen amtlichen Versuchsanstalten und der Fabrik die Viscositäten in den Grenzen von 11,82—12,49 bei 20° und 2,94—3,07 bei 50°, bezw. 6,53—7,1 gefunden; die höchste Differenz betrug bei der Best. der Flammenpunkte 17°, bei der des Stockpunktes 4°. Vf. schlägt vor, daß die amtlichen u. staatlichen Versuchsanstalten übereinkommen sollten, eine Reihe von Ölen zu untersuchen und die bei identischen Ölen erhaltenen Resultate zu vergleichen, um die Maximalversuchsfehler zu ermitteln. Dann erst kann man Normen aufstellen, wobei man auf die etwaigen unvermeidlichen Versuchsfehler Rücksicht zu nehmen hat. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 1—2. Januar.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

V. Samter, *Eine selbstangefertigte Gasolingasanlage.* Vf. beschreibt einen mit einfachen Mitteln leicht herstellbaren *Gasolingaserzeuger*, der besonders für Fabriklaboratorien gedacht ist, und zu dessen Betriebe Preßluft Verwendung findet. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original u. dessen Abbildung verwiesen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 10—11. 1/1.) VOLLAND.

G. Lunge und **E. Berl**, *Zur Bestimmung der Oxyde des Stickstoffs und zur Theorie des Bleikammerprozesses.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 807; C. **1906**. II. 366 u. RASCHIG, Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 694; C. **1907**. II. 490.) Die Vff. wiederholten die Verss. über das Verhalten des *Stickstoffperoxyds zu kons. H_2SO_4 einerseits, zu NaOH andererseits*, unter Anwendung der größtmöglichen Vorsichtsmaßregeln in bezug auf Reinheit der Substanz, auf Apparatur und Verf. Die ausführliche Beschreibung der Verss. muß im Original nachgelesen werden; der Endschluß ist, daß die früheren Ergebnisse in dieser Beziehung vollständig richtig waren, und daß die anders lautenden Behauptungen RASCHIGS endgültig als durchaus unrichtig abzuweisen sind. — Bei der Entscheidung der Frage der intermediären *B. von Stickstofftrioxyd* (*Salpetrigsäureanhydrid*) bei der *Einw. von O auf Stickoxyd* konnten die Vff. bei der graphischen Behandlung der Versuchsresultate u. bei der reaktionskinetischen Berechnung derselben, bei welcher sie nun den O-Gehalt der Luft zu 20% (statt früher versehentlich zu 25%) einsetzten, bestätigen, daß bei gewöhnlicher Temperatur NO durch freien O direkt in Peroxyd übergeführt wird, ohne intermediäre B. von NO.

Bezüglich der *Vorgänge in der Bleikammer* sind die von den Vff. früher aufgestellten Reaktionsgleichungen für den wesentlichsten Teil der Kammerprozesse:

$$1.\ SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_3NH_2 \text{ (Sulfonitronsäure)},$$
$$2b.\ 2SO_3NH_2 + NO_2 = 2SO_3NH + H_2O + NO,$$
$$3b.\ 2SO_3NH + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

neuerdings untersucht und nicht nur bestätigt, sondern auch in genügender Annäherung als quantitativ richtig befunden worden. Es ist dadurch neuerdings der Beweis erbracht worden, daß die B. der Nitrosylschwefelsäure und ihre Zers., mit der Zwischenstufe der Sulfonitronsäure, die Hauptrolle im Bleikammerprozeß spielt. Alle dem entgegenstehenden Behauptungen RASCHIGs sind als unrichtig nachgewiesen worden; weiterhin auch die, daß die *Salpetersäure* im Kammerprozeß mit der *schwefligen Säure* nicht reagiere. — Über Einzelheiten vergleiche das Original. (*Ztschr. f.* angew. Ch. **20**. 1713—22. 4/10. [Juli] 1907. Zürich.) BLOCH.

F. Raschig, *Zur Bestimmung der Oxyde des Stickstoffs und zur Theorie des Bleikammerprozesses.* (Entgegnung an G. LUNGE und E. BERL; vgl. das vorsteh. Ref.) LUNGE und BERL haben den größten Teil der Ausführungen des Vfs. mit Stillschweigen übergangen. Vf. hält an seinen früheren Entscheidungen über das Verhalten des *Stickstoffperoxyds zu kons. H_2SO_4 und zu NaOH* und über die *Oxydation von Stickoxyd* durch Luft fest u. polemisiert gegen den dritten Teil der Unterss. von LUNGE u. BERL über die *Vorgänge in der Bleikammer*, besonders auch gegen die ihm zugeschriebene Behauptung, daß *die Salpetersäure* im Kammerprozeß *mit der schwefligen Säure nicht reagiere.* (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1809—10. 18/10. [30/9.] 1907. Ludwigshafen a/Rh.) BLOCH.

G. Lunge und **E. Berl**, *Zur Bestimmung der Oxyde des Stickstoffs und zur Theorie des Bleikammerprozesses.* Entgegnung an F. RASCHIG (vergl. das vorsteh. Ref.). (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2074—75. 29/11. [28/10.] 1907. Zürich.) BLOCH.

Rudolf Ditmar, *Über die Herstellung von Goldschwefel.* Monographie über die Sulfosalze des Antimons, über die technische Gewinnung von Goldschwefel (*Antimonpentasulfid*, Antimonpersulfid, rotes Antimonsulfid, sulphur stibiatum aurantiacum, stibium sulphuratum aurantiacum, Sb_2S_5) aus SCHLIPPEs Salz, über seine Eigenschaften und Analyse und über seine Anwendung zum Färben von Gummiwaren. (The Indian-Rubber Journal **1907**. 4 SS. 7/10. u. 4/11. 1907. Sep. vom Vf.) BLOCH.

A. Granger, *Das Schmelzen von Glas mittels Elektrizität.* Übersicht über die Bestrebungen, Glas auf elektrischem Wege herzustellen. (Moniteur scient. [4] **21**. II. 805—8. Dez. 1907.) BLOCH.

Georges Charpy, *Über die Identität des Graphits und der Temperkohle im Gußeisen.* Nach WÜST und GEIGER (Stahl u. Eisen **25**. 1134; C. **1905**. II. 1642) sind reiner N und reiner H sowohl auf Graphit wie auf die Temperkohle ohne Wrkg.; die von FOURQUIGNON beobachtete Vergasung der Temperkohle sei auf die Ggw. von O-Spuren zurückzuführen. Vf. hat experimentell festgestellt, daß Graphit und Temperkohle durch ein Gemisch von HNO_3 u. $KClO_3$ mit der gleichen Geschwindigkeit in Graphitoxyd verwandelt, und daß bei längerem Erhitzen des graphit- und temperkohlehaltigen Gußeisens in reinem H auf 1000° beide entcarburiert werden. Der Graphit und die Temperkohle bilden also eine einzige Phase in den Eisen-Kohlenstoffsystemen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1173—74. [9/12°.] 1907.) DÜSTERBEHN.

Joh. Haas, *Über das chemische Verhalten von hochprozentigem Ferrosilicium.* Die große Widerstandsfähigkeit von hochprozentigem Ferrosilicium gegen chemische Agenzien bereitet manche Schwierigkeit. Es ist nun dem Vf. gelungen, 50%ig. Ferrosilicium in einer kons. Lsg. von *Kupferammoniumfluorid*, einem früher nicht im Handel gewesenen Doppelsalz (Bezugsquelle: C. A. F. KAHLBAUM-Berlin) glatt u. vollkommen unter B. von metallischem Cu, das sich in losen Flocken schwammig abscheidet, in Lsg. zu bringen, ähnlich der Lsg. von gering siliciertem Eisenmaterial (Roheisen und Stahl) in Kupferammoniumchloridlsg. Die Rk. geht unter heftiger Gasentw. wahrscheinlich unter Kieselfluorwasserstoffentw. rasch vor sich; eine Abscheidung der SiO_2 ist dabei noch nicht beobachtet worden. Ob bei der Lsg. auch KW-stoffe entweichen, konnte bisher noch nicht festgestellt werden. Ist letzteres nicht der Fall, so könnte von der Löslichkeit des 50%ig. Ferrosiliciums in Kupferammoniumfluorid vielleicht Gebrauch gemacht werden, um darauf eine C-Best. zu gründen; ebenso würde das Verf. eine bequeme Best. des P-Gehaltes unter Vermeidung eines Aufschlusses erlauben, falls ein P-Verlust, etwa veranlaßt durch Entweichen von PH_3, nicht stattfindet. Vf. bemerkt zum Schluß, daß das Salz auf 80%ig. Ferromangan nur sehr wenig einwirkt. (Chem.-Ztg. **32**. 8. 1/1.) VOLLAND.

Wl. Mostowitsch, *Bleioxyd und Kieselsäure.* Der Vf. schmolz Bergkrystall (SiO_2-Gehalt = 99,96—99,97%) mit Bleioxyd von E. MERCK (F. 883°, F. von PbO aus elektrolytisch dargestelltem PbO_2 883,5°) in molekularen Verhältnissen in einem für Schmelzverss. wie auch für Schmelzpunktsbestst. geeigneten Apparat. Beide Körper ergaben bei 700—800° (die meisten Verhältnisse schon vor 750°) Silicate. Diese sind Lsgg. von PbO im Bleiglase. Die Löslichkeit des PbO im Glase wächst mit der Temperatur. Beim Abkühlen vermindert sich die Löslichkeit des PbO, und das letztere scheidet sich aus dem Glase allmählich aus unter Wärmeentbindung.

Nr.		% SiO_2		Intervalle der: Bildungstemperaturen	Intervalle der: Schmelz-, bezw. Erweichungstemperaturen
1	$6PbO : SiO_2$	4,32	In festem Zustande dunkelbraun, hart u. spröde. Enthält wenig Glas. In Pulverform dunkelgelb	709—794°	740—789° schmilzt zur wasserdünnen Fl., erstarrt auf einmal
2	$5PbO : SiO_2$	5,14	wie Nr. 1, nur heller, wachsartig und enthält mehr Glas. In Pulverform wie PbO	727—798°	736—796° wasserdünn, wie Nr. 1
3	$4PbO : SiO_2$ (Subsilicat)	6,34	harte, spröde M. v. Bernsteinfarbe. In Pulverform heller als PbO	709—726°	719—729° wie Nr. 1
4	$3PbO : SiO_2$)	8,51	harte, wachsartige Masse	700—725°	714—725°
5	$2,5PbO : SiO_2$	9,78	hellgelbe, spröde M.; enthält viel Glas. In Pulverform grauweiß	708—732°	728—740°
6	$2PbO : SiO_2$ (Singulosilicat)	11,94	Glas von dunkler Bernsteinfarbe. In Pulverform heller als V	718—720°	fängt an zu erweichen bei 730°, ist dünn bei 765°
7	$4PbO : 3SiO_2$ (Sesquisilicat)	16,89	hellgelbes, stark lichtbrechendes und irisierendes Glas. In Pulverform weiß	709—720°	erweicht bei 740° und bleibt viscose
8	$PbO : SiO_2$	21,32	farbloses Krystallglas. In Pulverform schneeweiß	709—724°	erweicht bei 740—750°

Die physikalischen Eigenschaften zeigt die vorstehende Tabelle. — Sämtliche Silicate lösen sich in fein verteiltem Zustande sehr leicht in heißer verdünnter HNO_3, HCl oder Essigsäure unter Ausscheidung von amorpher SiO_2; die höher silicierten ($PbO : SiO_2$) lösen sich auch in h. verd. KOH oder NaOH glatt unter B. von K_2SiO_3 oder Na_2SiO_3 neben entsprechenden Plumbaten. Aus diesen Lagg. fällt HNO_3 amorphe SiO_2 und HCl krystallinisches $PbCl_2$ und SiO_2. In Stückform werden die Silicate schwächer angegriffen. Sie sind leicht zerlegbar; in k. W. aufgeschlämmt, werden sie durch H_2S u. Schwefelammonium geschwärzt; es läßt sich in ihnen durch H innerhalb 350—600° sämtliches PbO zu Pb_2O u. dann zu metall. Pb reduzieren. (Die *Reduktion von Bleioxyd* mit H fängt an bei 290—300°, dabei entsteht Pb_2O, graue Färbung; bei 410° sammelt sich das reduzierte Pb zu kleinen Tropfen.) Die Silicate lassen sich auch durch CO u. Kohlenwasserstoffe reduzieren.

Die gefundenen Tatsachen erlauben, einige für die *Röstprozesse des Bleiglanzes* wichtige Schlüsse zu ziehen. Die SiO_2-Menge im Röstgute scheint eine wichtige Rolle beim Rösten zu spielen. Wenn Bleiglanz oder PbS-haltige Prodd. in Ggw. von SiO_2 geröstet werden, und die Temperatur beim Rösten auf 700—750° steigt, so wird das sich bildende Bleioxyd von der SiO_2 gebunden. Das entstehende Bleiglas löst neue Mengen PbO auf, u. die Löslichkeit des PbO steigt mit zunehmender Temperatur. Die Kieselsäure schützt bei höheren Temperaturen das entstehende PbO vor Sulfatisation (durch entweichende SO_2, SO_3-Gase) und wirkt in diesem Sinne sehr günstig, da sie die Abröstung befördert. — Dieses findet statt z. B. bei verschlackender Röstung des Bleiglanzes im Fortschauflungsofen, beim Verblasen der Erzmischung im Konverter nach HUNTINGTON-HEBERLEIN und SAVELSBERG. In kälteren Teilen des Röstofens, z. B. auf dem oberen Herde des zweiherdigen Ofens, ist die Temperatur nicht hoch genug, um die Silicatbildung zu verursachen, u. das entstandene Bleioxyd wird durch SO_3 der Abgase sulfatisiert. Der relative Schwefelgehalt im Röstgute bleibt fast derselbe oder sinkt um 1—2%. Diese Beobachtung bestätigt noch mehr die Behauptung, daß beim eigentlichen Rösten, wo die Temperatur auf 700° und darüber steigt, die Kieselsäure eine sehr befördernde Rolle spielt.

Beim Rösten beobachtet man oft eine Ausscheidung von metallischem Blei aus dem Röstgute. Diese unangenehme Erscheinung läßt sich erklären teils durch den Röstreaktionsprozeß, indem z. B. nach der Gleichung $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$ metallisches Blei entsteht, teils auch durch die Reduktion der entstandenen Bleisilicate. Bei niedrigem Gewölbe des Röstofens, relativ hohem Steinkohlenverbrauch ist es kaum zu vermeiden, daß die Flamme zeitweise reduzierend wirkt. Die reduzierende Wrkg. der Flamme wird begünstigt durch öfteres Beschicken der Feuerung mit frischer Kohle und durch die dabei entstehende Abkühlung der Feuerung, verbunden mit trockener Destillation der Kohle nach dem Beschicken. Diese Reduktionsflamme, bezw. Gase können dann die Bleisilicate zu metallischem Blei reduzieren. (Metallurgie **4**. 647—55. 1907. Sep. v. Vf. Berlin. Metallhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

G. Bode, *Landwirtschaftlich-technische Gewerbe.* Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1904 und 1905 auf dem Gebiete der Getreidelagerung, der Bäckerei und Müllerei, der Kartoffelverarbeitung, der Stärke u. Stärkeverarbeitung und der Zuckerfabrikation. (Chem. Ind. **30**. 631—37. 1/12. 674—82. 15/12. 1907.) BLOCH.

H. Schnegg, *Eine Bakterienkrankheit des Grünmalzes.* In feuchten Jahrgängen tritt eine Erkrankung des *Grünmalzes* auf, die sich darin äußert, daß die Wurzelkeime frühzeitig absterben, während gleichzeitig ausgedehnte „Husarenbildung" eintritt. Die Erkrankung wird durch *Bakterien* verursacht, die ihren Sitz im Keimling

haben und sich von da über die Keimwurzeln verbreiten, in deren Rindenzellen sie eindringen und diese zum Absterben bringen. In zuckerhaltigen Nährlsgg. rufen die Bakterien Gärung u. Säuerung hervor, im Gerstenkorn wirken sie durch Enzymabscheidung lösend auf die Zellwände des Endosperms. Durch Zusatz von Desinfektionsmitteln zum Weichwasser lassen sich die Bakterien zwar unschädlich machen, doch leidet dabei gleichzeitig die Keimfähigkeit der Gerste. Dagegen kann ihre Gefährlichkeit durch Zusätze, welche die Keimfähigkeit erhöhen, besonders Kalk, Chlorkalk und Soda, vermindert werden. Übrigens ist die bisher als Krankheit betrachtete Erscheinung wahrscheinlich gar nicht als solche zu betrachten, da die Wrkg. der Bakterien hauptsächlich in einer Förderung der Auflösung besteht, und da das aus dem erkrankten Grünmalz gewonnene Darrmalz durchweg die Eigenschaften eines guten Malzes besitzt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 576—79. 22/11. 588—91. 29/11. 600—2. 6/12. 608—12. 13/12. 623—25. 20/12. 630—34. 27/12. 1907. Weihenstephan.) MEISENHEIMER.

H. Okada, *Über feste und flüssige Bestandteile des Japantrans.* Der Vf. suchte den spezifischen unangenehmen Geruch des *Trans* zu entfernen. Er untersuchte Japantran, der dickfl., braungelb war und den unangenehmen Geruch in hohem Maße zeigte. Zum Ziele führte alkal. Permanganatlsg. Der rohe Tran wurde mit NaOH verseift, die gebildeten Natronseifen durch verd. H_2SO_4 zerlegt, die abgeschiedenen freien Fettsäuren nach dem Reinigen durch W. mittels KOH in ll. Kaliseifen übergeführt u. diese unter Eiskühlung u. fortwährender Bewegung langsam mit Permanganatlsg. versetzt. Nach dem Filtrieren der Seifenlsg. u. der Isolierung der freien Fettsäuren durch Ansäuern wurden letztere aus h. Bzl. umkrystallisiert; die rein weiße Substanz zeigte nicht die geringste Spur des ursprünglichen Trangeruchs und hatte F. 118—120°. Der Geruch haftete vielmehr den bei Abkühlung auf —10° fl. gebliebenen Teilen des Trans an und rührt nicht von N-Verbb. her, da im Tran kein N nachzuweisen war. (Chem.-Ztg. **31**. 1135. 13/11. 1907. Braunschweig. Lab. f. chem. Technologie II u. landw.-chem. Gewerbe d. herzogl. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Th. Börker, *Farbstoffe.* Bericht über den Stand im Zeitraum vom 1. Okt. 1906 bis 1. Okt. 1907. (Chem. Ztschr. **6**. 305—10. 1/11. 317—23. 15/11. 329—36. 1/12. 341—42. 15/12. 1907.) BLOCH.

L. Pelet-Jolivet, *Über die Dissoziation der Verbindungen der sauren Farbstoffe mit den basischen Farbstoffen durch adsorbierende Substanzen.* Die wss. Lsgg. der basischen Farbstoffe werden durch zahlreiche saure Farbstoffe gefällt; der im Überschuß vorhandene Farbstoff bestimmt die Farbe der Lsg. Filtriert man den Nd. an dem Punkte des Farbenumschlages ab und wäscht ihn längere Zeit mit W. aus, so erhält man eine Verb. von bestimmter Zus., die man als die Verb. der Farbstoffbase mit dem organischen Rest des sauren Farbstoffes betrachten kann. Die so gewonnene *Verb. des Krystallponceau und Methylenblaus* entspricht der Zus. $C_{10}H_7NNC_{10}H_4OH(SO_3O \cdot C_{16}H_{18}N_3S)_2$. In analoger Weise verbindet sich 1 Mol. Krystallponceau mit 2 Mol. *Fuchsin* u. *Safranin*, 1 Mol. *Naphtholgelb S* mit 2 Mol. Methylenblau, Fuchsin u. Safranin. Diese Verbb. sind in Lsg. (p-Toluidin, Phenol, W.) teilweise dissoziiert. Ihre Löslichkeit in W. ist weit geringer, als diejenige ihrer Bestandteile; so löst sich die Verb. aus Krystallponceau und Methylenblau in W. von 100° zu 0,201‰, in W. von 15° zu 0,045‰, die Verb. von Eosin mit Methylenblau in W. von 15° zu 0,158‰, die Verb. von Naphtholgelb S mit Methylenblau in W. von 15° zu 0,042‰.

Trägt man in die wss. Lsg. dieser gefärbten Verbb. adsorbierende Substanzen,

wie *Wolle*, *Tierkohle*, gefällte und geglühte *Kieselsäure* ein, so zersetzt dieselben die Verbb., indem sie in neutraler oder schwach alkal. Lsg. ausschließlich das basische, in saurer Lsg. das saure Element fixieren, während die Lsgg. im ersteren Falle die Farbe des sauren, im letzteren Falle die Farbe des basischen Farbstoffes zeigen. Sobald die Säurekonzentration eine bestimmte Grenze überschreitet, kann der adsorbierende Stoff auch einen Teil des basischen Farbstoffes ausfällen und sich mit einer Mischfarbe bedecken; diese Rk. tritt häufig bei der SiO_2 ein, während die Wolle stets eine scharfe Trennung bewirkt.

Diese Erscheinungen lassen sich nur durch die Kolloidtheorie der Färbung erklären. Die adsorbierenden Substanzen befinden sich in kolloidalem Zustande; in neutralem oder alkal. Bade sind sie negativ geladen und fällen und fixieren ausschließlich den basischen (positiven) Farbstoff, während sie sich in saurem Bade positiv laden und vorzugsweise den sauren (negativen) Farbstoff fixieren. — Leicht verständlich ist nunmehr die Rolle des *Romanowski-Giemsaschen Farbstoffes*, einer alkoh. Lsg. der *Verb. von Eosin und Methylenblau*, die zum Färben gewisser Bakterien und Protozoen benutzt wird. Der kolloidale, positiv geladene Zellkern fixiert das Eosin, die ebenfalls kolloidale, aber negativ geladene Protoplasmamasse das Methylenblau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1182—83. [9/12*.] 1907; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 216—17.) DÜSTERBEHN.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Photographische Präparate*. Bericht über Fortschritte und Neuerungen in der Herst. und Verwendung solcher. (Chem. Ind. **31**. 2—11. 1/1.) BLOCH.

Clayton Beadle u. **Henry P. Stevens**, *Der sogenannte „Nerv" des Kautschuks*. Vff. haben früher (Chem. News **96**. 37; C. **1907**. II. 1665) gezeigt, daß Plantagenkautschuk bei der Vulkanisation dem Amazonian Para gleichwertige Prodd. liefert. In der vorliegenden Abhandlung wird über vergleichende Verss. zur Best. gewisser physikalischer Eigenschaften (Zugfestigkeit, Ausdehnung bis zum Riß, bleibende Ausdehnung) mit Proben von Hardcure Para und Plantagenkautschuk berichtet. Die Resultate zeigen, daß es vollkommen nutzlos ist, bei rohem, unvulkanisiertem Kautschuk physikalische Prüfungen vorzunehmen, wenn die Probe nicht in genau der gleichen Weise während und nach der Koagulation, beim Waschen und beim Trocknen behandelt worden sind. So zeigte z. B. eine Probe Hard-cure Para für die Zugfestigkeit je nach der Behandlung zwischen 487 und 2222 schwankende Zahlen. Die sogenannte „Nervigkeit" bildet kein Kriterium für die Qualität einer Rohkautschukprobe. (Chem. News **96**. 247—48. 22/11. 1907.) ALEXANDER.

W. P. Dreaper, *Kunstseide*. Bericht über die Verbesserungen in der Herst. u. über den heutigen Stand dieser Industrie. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1727—28. 4/10. 1907.) BLOCH.

E. Erdmann, *Die Chemie der Braunkohle*. Auf Grund eingehendster Literaturstudien werden: 1. Die geschichtliche Entw. der Braunkohlenindustrie, 2. Ursprung, Bildung, Klassifikation und Eigenschaften der Braunkohlen, 3. der Schwelprozeß geschildert. Auch im Abschnitt 2 und 3 wird der historische Gang festgehalten, die geologischen und chemischen Fragen werden von ihrem ersten Auftauchen bis zum derzeitigen Stand ihrer Klärung erörtert. Zahllose Literaturnachweise sind beigegeben. (Erweiterter Sonderabdruck aus der Festschrift des 10. Allgemeinen Deutschen Bergmannstages [Verlag von W. KNAPP, Halle a/S.] 104 SS. 3 Tafeln.) ETZOLD.

Léo Vignon, *Kohlenoxyd im Steinkohlengas*. Die vom Vf. bei 5 verschiedenen Gaskohlen, die zuvor durch Behandlung mit SS. vom Carbonat befreit worden

waren, ausgeführten Deatst. ergaben folgendes. Eine Kohle liefert bei der Dest. um so mehr CO und CO_2, je sauerstoffreicher sie ist. Bei der Temperatur von 900° findet sich etwas weniger als ein Drittel des O der Kohle in den Destillationsgasen in der Form von CO_2 und CO wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1177—79. [9/12*.] 1907.) DÜSTERBEHN.

Louis Denayrouze, *Über die Verwendung der schweren Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.* Vf. erörtert die von ihm eingeführte Glühlichtbeleuchtung mittels schwerer KW-stoffe (mittleres und schweres Steinkohlenteeröl) und den Preis dieser Beleuchtung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1159—61. [9/12*.] 1907.) DÜSTERBEHN.

Edm. Stiasny, *Leder.* Bericht über Fortschritte in der Industrie. (Chem.-Ztg. **31**. 1179—81. 27/11. 1196—98. 30/11. 1206—7. 4/12. 1217—19. 7/12. 1241—43. 14/12. 1270—71. 21/12. 1281—82. 25/12. 1907.) BLOCH.

Patente.

Kl. **12e**. Nr. **190451** vom 24/4. 1906. [26/10. 1907].

E. de Haën, Chemische Fabrik „List", Seelze b. Hannover, *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, festen basischen Acetaten des Aluminiums, Chroms und des Eisens durch Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit Natriumacetat.* Das Verf. zur Herst. von wasserlöslichen, festen basischen Acetaten des Aluminiums, Chroms und des Eisens durch Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit Natriumacetat ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsprod. die zwei Drittel gesättigten oder die halbbasischen Sulfate anwendet und die Konzentration so wählt, daß die angewandte und die durch Rk. entstehende Gesamtwassermenge eben genügt, um das entstandene Natriumsulfat bei etwa 34° in Lsg. zu halten. Hierdurch gelingt es, das aus der Mischung von Metallsulfat und Natriumacetat entstandene Metallacetat in haltbarer Form zur Abscheidung zu bringen. Ob man bei Umsetzung der drei Metallsulfate die zwei Drittel gesättigte oder halbbasische Stufe wählt, hängt von der Beständigkeit des Acetats gegenüber der gleichzeitig entstehenden Natriumsulfatlauge ab. Das *Aluminiumacetat* ist trotz seiner leichten Zersetzlichkeit in beiden Formen erhältlich, wenn man für schnelle Trennung von der Lauge und Abkühlung sorgt. *Chrom-* und *Eisenacetat* erhält man halbbasisch, selbst wenn man die Bedingungen für die Entstehung des $^2/_3$-Acetats einhält. Die $^1/_2$-Acetate gehen bei Essigsäurezusatz in die $^2/_3$ gesättigten Verbb. über, deren wss. Lsgg. haltbarer als die leicht Mettalhydroxyd abscheidenden der $^1/_2$-basischen Verbb. sind. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. der $^1/_2$-basischen Acetate des Aluminiums, Chroms und des Eisens von der Formel $Me_2(OH)_3(C_2H_3O_2)_3$.

Kl. **12p**. Nr. **190956** vom 6/6. 1906. [4/11. 1907].

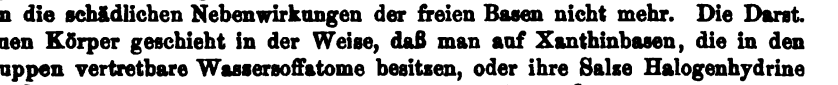
Richard Griese, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines im Magen leicht löslichen Doppelsalzes aus 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure.* Das Verf. besteht darin, daß man molekulare Mengen Ammoniumjodid u. des Ammoniumsalzes der *7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure* unter Erwärmen in W. auflöst u. erkalten läßt. Das Doppelsalz schm. unter Zers. oberhalb 225°; es ist ll. in W., swl. in A., unl. in Ä., Aceton, Petroläther und in Xylol; ll. in Eg. Die wss. Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung. Das Präparat soll therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 191088 vom 5/12. 1906. [4/11. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165898 vom 9/6. 1904; vgl. C. **1906**. I. 515.)

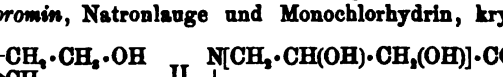
J. D. Riedel, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins.* Das durch Patent 165898 geschützte Verf. zur Darst. der Bromalkylate des Morphins besteht darin, daß man Morphin mit Alkylbromiden oder Dialkylsulfaten behandelt und die Additionsprodd. der letzteren in Bromide überführt oder Morphinjodalkylat oder Morphinsulfatalkylat mit den Bromiden solcher Metalle umsetzt, die swl. oder unl. Jodide, bezw. Sulfate bilden, oder daß man Alkylmorphiniumbasen mit Bromwasserstoffsäure behandelt. Es wurde nun gefunden, daß man diese therapeutisch wertvollen Bromalkylate auch aus den Chloralkylaten des Morphins erhalten kann, indem man diese mit l. Bromsalzen, z. B. Bromalkalisalzen oder mit Bromwasserstoffsäure behandelt. Dieses Verf. bietet den Vorteil, daß es die Verwertung des bei der Darst. von *Codein* aus *Morphin*, Alkali und Chlormethyl als Nebenprod. abfallenden *Morphinchlormethylats* gestattet. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Morphinbromäthylat*, F. 245°, aus Morphinchloräthylat u. von *Morphinbrommethylat*, F. 265—266°, aus Morphinchlormethylat.

Kl. 12p. Nr. 191106 vom 9/8. 1906. [1/11. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen.* Die Oxyalkylderivate von Xanthinbasen, wie Xanthin, Theophyllin, Theobromin, Methylxanthin, weisen die wichtige diuretische Wrkg. der Xanthine noch vollständig auf, sind in W. ll. und besitzen die schädlichen Nebenwirkungen der freien Basen nicht mehr. Die Darst. der neuen Körper geschieht in der Weise, daß man auf Xanthinbasen, die in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome besitzen, oder ihre Salze Halogenhydrine zweckmäßig in Ggw. von S. bindenden Mitteln einwirken läßt. Das *1,3-Dimethyl-7-oxyäthylxanthin* (I.), aus *Theophyllin*, Natronlauge u. Glykolchlorhydrin, krystallisiert aus A. in farblosen Blättchen, F. 156—158°; ll. in W., wl. in A., swl. in Ä., Bzl.; bildet weder mit SS. noch mit Alkalien beständige Salze. *Dioxypropyltheobromin* (II.), aus *Theobromin*, Natronlauge und Monochlorhydrin, krystallisiert in



farblosen Nadeln, F. 153—155°; sll. in W., l. in A., swl. in Ä. und Bzl. *1,7-Dioxyäthyl-3-methylxanthin* (III.), aus *3-Methylxanthin*, Glykolchlorhydrin u. Ätznatron,



bildet farblose Nadeln, F. 168—170°; ll. in W., wl. in A., Ä. und Bzl. *Oxyäthyltheobromin*, aus *Theobromin* u. Glykolchlorhydrin bildet farblose Nadeln, F. 189—191°.

Kl. 12r. Nr. 191342 vom 10/1. 1907. [14/11. 1907].

Deutsche Kontinental-Gas-Gesellschaft, Dessau, *Verfahren zur Abscheidung von Ammoniakwasser aus wasserhaltigem Steinkohlenteer.* Das neue Verf. bezweckt, das Gemisch von Teer u. Ammoniakwasser, wie es in Gasanstalten und Kokereien als Nebenprod. resultiert, möglichst einfach zu entmischen; zu dem Zweck wird der wasserhaltige Teer auf einer unter ca. 45° gegen den Horizont geneigten, oben offenen Rinne bis unterhalb des Flüssigkeitsspiegels eines Sammelgefäßes geführt, derart, daß der beim Schrägabwärtsfließen an der Rinnenoberfläche verbleibende Teer unterhalb des auf seiner Oberfläche schwebenden W. bleibt u. in gleichmäßig

fortgesetztem Strome in der Rinne auch noch unter dem Spiegel des bereits im Sammelgefäß angesammelten Ammoniakwassers hinfließt, bis er dort den Spiegel des abgesonderten Teeres erreicht. Gleichzeitig vereinigt sich das auf der Oberfläche des heranfließenden Teeres schwebende Ammoniakwasser mit dem bereits angesammelten Ammoniakwasser.

Kl. 16. Nr. 191914 vom 14/10. 1905. [20/12. 1907].

L. Roth, Canth b. Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln mit Hilfe von Luftstickstoff.* Das Verf. beruht auf der bisher nicht bekannten Beobachtung, daß, wenn man *Luftstickstoff* in ein Gemenge von Eisen, Ton, Sand, Kalk, Magnesia u. Wasser leitet, er in erheblicher Menge in *Ammoniak* übergeführt wird. Hat die *Kontaktmasse* aber einen gewissen Prozentsatz an Ammoniak erreicht, so läßt die B. erheblich nach; man setzt daher während des Betriebes Ammoniak bindende Mittel, wie Eisensulfat oder Schwefelsäure, der M. zu. Um ferner möglichst wenig Sauerstoff während der Ammoniakbildung gegenwärtig zu haben, leitet man die Luft durch feste, poröse Widerstände in die auf etwa 60° angewärmte Kontaktmasse ein. Der spez. leichtere Stickstoff der Luft diffundiert daher zunächst in die M. und wird gebunden, ehe der Sauerstoff einwirken kann.

Kl. 16. Nr. 191915 vom 5/5. 1907. [6/12. 1907].

Fried. Krupp, Akt.-Ges. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Verfahren und Vorrichtung zum Aufschließen von Phosphatmehl.* Um das *Aufschließen von Phosphatmehl* schneller als bisher zu erreichen und ein lockeres, schnell trocknendes *Superphosphat* zu erzielen, erfolgt nun das Anfeuchten, bezw. Mischen des Phosphatmehles mit einer geeigneten S. im stetigen Arbeitsgang und in der Weise, daß es, indem es in dünner Schicht aus einem Schüttrumpf auf einen mit genügender Geschwindigkeit sich drehenden Schleuderkörper fällt, mit der in Form von dünnen Strahlen oder einem Schleier niederfallenden S. zusammentrifft. Als Schleuderkörper kann z. B. eine ebene oder konische Scheibe, Fächerwalze, Schlägerwalze od. dgl. angewendet werden. Die S. feuchtet das Mehl an und mischt sich mit ihm, und das entstandene Gemisch, in dem sofort die Aufschließung beginnt, wird von dem Schleuderkörper fortdauernd in dünner Schicht mechanisch im Keller herumgestreut, in welchem die Aufschließung beendet wird. Zur Kühlung der während des Aufschließens sich erwärmenden M. wird ein Luftstrom von außen durch die Maschine hindurchgesaugt, der zur Verdrängung der sich bildenden schädlichen Gase dient und zugleich das Gemisch auflockert. Da das in der Aufschließung befindliche Gemisch in dünner Schicht in den Keller eingestreut wird, so fällt es dort locker nieder. Die bei der im Keller erfolgenden weiteren Aufschließung sich entwickelnden Gasblasen können daher nicht nur leicht entweichen, sondern sie lockern das Phosphat weiter auf und geben ihm eine schwammige Beschaffenheit, so daß nicht nur die Aufschließung, sondern auch die Trocknung schneller als bisher erfolgen.

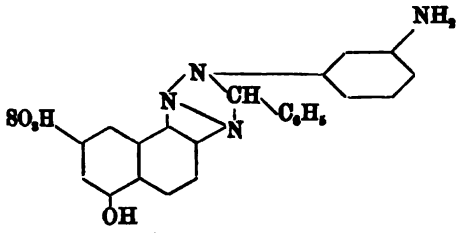
Kl. 16. Nr. 192591 vom 17/11. 1906. [15/11. 1907].

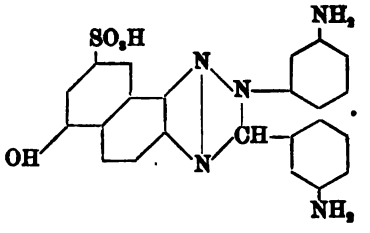
Heinrich Schröder, Neindorf b. Hedwigsburg, *Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelöslichen Phosphatdüngers.* Die Aufschließung der *Tonerdeeisenphosphate* durch Glühen mit Alkalichloriden gelingt nicht, da die letzteren die zur Rk. erforderliche Spaltung nicht erfahren, sondern unzersetzt sublimieren. Wohl gelingt dies nun aber unter Verwendung von *Magnesium- u. Calciumchlorid*, deren saure Spaltungsprodd. die Superoxyde der Phosphate in zunächst abdestillierendes *Aluminiumchlorid* und dann folgendes *Eisenchlorid* umwandeln, während das

Erdalkali mit der Phosphorsäure eine *citratlösliche* Verb. eingeht. An Stelle von Magnesium- und Calciumchlorid für sich können natürlich auch deren Verbb. mit Alkalichloriden wie *Rohcarnallit*, *künstlicher Carnallit* oder andere entsprechende Abfallsalze der Salzindustrie verwendet werden. Aus dem Gemisch der Phosphate und Chloride sublimiert Aluminiumchlorid, welches man in eine möglichst kons., k. Chlornatriumlauge (Sole) leitet, wobei sich *Aluminiumnatriumchlorid* bildet. Später sublimiert dann Eisenchlorid, welches in besonderer Vorlage aufgefangen wird. Der Sublimationsrückstand wird auf *Phosphatdünger* weiter verarbeitet, wozu man zweckmäßig die beim Glühprozeß aus dem Überschuß an Erdalkalichloriden entweichende, sowie die bei der Zers. der gebildeten Chloride entfallende Salzsäure benutzt. Der Rückstand kann auch direkt als Phosphatdünger Verwendung finden.

Kl. 21a. Nr. 191024 vom 16/3. 1904. [7/11. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden diazotierbaren Azofarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich die *Mono-* und *Diaminodiaryloxynaphthotriazinsulfosäuren* des Pat. 180031 (vgl. C. **1907**. I. 436) mit Diazoverbb. zu Farbstoffen vereinigen, welche eine große Affinität zur Baumwollfaser zeigen und die außerordentlich wertvolle Eigenschaft besitzen, durch Diazotierung und Entw. auf der Faser vollkommen waschechte Färbungen zu liefern. Besonders zeigen die aus Monoaminen abgeleiteten Monoazofarbstoffe lebhafte gelbrote bis bordeauxrote Töne, die bei der Entw. mit β-Naphthol die Nuance verhältnismäßig wenig ändern, jedoch in Intensität und Reinheit erheblich zunehmen und diejenigen des Primulins bedeutend an Intensität, Wasch- und Lichtechtheit übertreffen. Beschrieben ist die Darst. der Monoazofarbstoffe aus Anilin, bezw. β-Naphthylamin und den beiden SS. nachfolgender Konstitution:





Kl. 22a. Nr. 191445 vom 6/1. 1907. [13/11. 1907].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Die leicht zugängliche *2 : 8-Dioxynaphthalin-6-Sulfosäure* reagiert mit Diazophenolin (z. B. diazotierter Pikraminsäure (vgl. franz. Pat. 278116, Cabinet technique Bitter 1898. 73), unter den üblichen Bedingungen (soda-, bezw. natronalkal.) unvollkommen und mit ungenügender Farbstoffausbeute. Es wurde nun aber gefunden, daß die Diazoverbindungen aus o-Aminophenol und dessen nicht sulfurierten Derivaten mit 2 : 8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure nach Analogie des Pat. 175827 (vergl. C. **1906**. II. 1542) bei Gegenwart von Kalkhydrat außerodentlich glatt kombinieren und in vorzüglicher Ausbeute wertvolle Farbstoffe liefern, deren Nuancen nach dem Chromieren schwarzviolett bis tiefschwarz sind, und welche sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen.

Kl. 22a. Nr. 191862 vom 13/11. 1906. [29/11. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstel-*

lung von o-Oxymonoazofarbstoffen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das *2-Amino-4·6-diacetyldiamino-1-phenol*, welches man durch Reduktion des Einwirkungsprod. überschüssiger salpetriger S. auf *4·6-Diacetylamimo-1-phenol* erhält, sich nach erfolgter Diazotierung mit Naphtholsulfosäuren, Dioxynaphthalinsulfosäuren, Aminonaphtholsulfosäuren und Naphthylendiaminsulfosäuren zu wertvollen o-Oxymonoazofarbstoffen vereinigen läßt. Diese wieder durch Nachchromieren der Wollfärbungen fixiert und ergeben hervorragend licht- und waschechte **schwarze bis blaue Farbstoffe**. Die Ggw. von zwei *Acetaminogruppen* erhöht die Egalisierungsfähigkeit, und die Farbstoffe übertreffen in dieser Hinsicht selbst diejenigen aus **Acetaminodiazophenolen**.

Kl. 22a. Nr. 192890 vom 21/11. 1906. [30/11. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe.* Es hat sich gezeigt, daß die von O. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 611) beschriebene *Thioanilindisulfosäure* wertvolle, Wolle in saurem Bade **gelbfärbende Farbstoffe** liefert, wenn man die Tetrazoverb. dieser S. mit zwei Mol. *Phenol* kombiniert und den so entstandenen Farbstoff **alkyliert**. Die so erhaltenen Prodd. zeichnen sich vor den bekannten Farbstoffen, welche durch Kombination von Tetrazosulfosäuren mit Phenolen und darauffolgende Alkylierung erhalten werden, wie z. B. *Chrysophenin* (Pat. 42466, vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. R. 269) oder *Diamingoldgelb* (FRIEDLÄNDER, III, S. 728), dadurch vorteilhaft aus, daß sie **in der Walke die mitgewaschene Baumwolle nicht anfärben**, sondern vollkommen weiß lassen. Für die Alkylierung z. B. mittels Bromäthyl ist es nicht erforderlich, den Farbstoff zu trocknen, sondern man kann den ausgeschiedenen Farbstoff direkt weiter verarbeiten. Anstatt mittels Bromäthyl kann die Äthylierung auch mittels Chloräthyl oder anderen Alkylierungsmitteln, wie z. B. äthylschwefelsaurem Natrium etc. vorgenommen werden.

Kl. 22a. Nr. 193413 vom 25/1. 1907. [28/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192890 vom 21/11. 1906; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe.* Verwendet man in dem vorstehenden Verf. an Stelle von Phenol *o-*, bezw. *m-Kresol*, so werden ebenfalls durch *Alkylierung* der entsprechenden *Diazofarbstoffe* wertvolle **gelbe Farbstoffe** erhalten, welche in der Walke die mitgewaschene Baumwolle nicht anbluten, sondern vollkommen weiß lassen.

Kl. 22a. Nr. 192404 vom 25/11. 1906. [28/11. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung roter Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *Sulfosäuren* des von HÄUSSERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1446) beschriebenen *p-Diaminophenyläthers*, welche entweder durch Sulfurierung dieser Diaminoverb. oder aber durch Einw. von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf p-Nitrophenolnatrium, bezw. die Sulfosäure des letzteren und darauf folgender Reduktion der Nitrogruppen entstehen, wertvolle Farbstoffe liefern, wenn man diese Sulfosäuren in die Tetrazoverbb. überführt und die letzteren mit **β-Naphthol** kombiniert. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade in schönen **roten** Tönen an und zeichnen sich durch eine außerordentlich große Walkechtheit aus.

Kl. 22a. Nr. 192891 vom 25/11. 1906. [12/12. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung gelber Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers.*

Hervorragend walkechte (in der Walke nicht auf die mitgewaschene Baumwolle blutende), Wolle in kräftig gelben Tönen färbende Disazofarbstoffe werden nun aus den Kondensationsprodd. der tetrazotierten *Mono- und Disulfosäuren des p-Diaminophenyläthers* (HÄUSSERMANN, vgl. Pat. 192404, vorstehend) mit Phenol, o-, bezw. m-Kresol durch Alkylierung (vergl. Pat. 192890, S. 502) erhalten. Für die Alkylierung gilt das in Pat. 192890 Gesagte.

Kl. 22a. Nr. 193141 vom 18/5. 1906. [18/12. 1907].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von gelben Monoazofarbstoffen.* Weit lichtechtere gelbe Monoazofarbstoffe als der Farbstoff des brit. Pat. 5693/1893, welcher durch Kombination der diazotierten Sulfanilsäure mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure entsteht und im Handel den Namen Tartrazin führt, werden nun erhalten, wenn man die Diazoverbb. aus den *Homologen der o-Anilinsulfosäure* (*Toluidin-*, *Xylidin-* und andere *Aminsulfosäuren*) *mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure oder 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure* kombiniert; ausgeschlossen vom Patentschutz ist der Farbstoff aus m-Xylidinsulfosäure und Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure, welcher bereits aus Pat. 175290 (vgl. C. **1906**. II. 1540) ersichtlich ist. — Die neuen Farbstoffe können mit Vorteil zur *Pigmentfarbendarstellung* (*Lacke*) benutzt werden.

Kl. 22a. Nr. 193142 vom 18/5. 1906. [16/12. 1907].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelben Monoazofarbstoffen.* Ebenfalls lichtechtere gelbe Monoazofarbstoffe im Vergleich zum Tartrazin (vgl. vorst. Pat. 193141) werden nun erhalten, wenn man die Diazoverbb. aus den *Chlorsubstitutionsprodd. der o-Anilinsulfosäure* und deren Homologen (Chloranilinsulfosäure, Dichloranilinsulfosäure, Chlortoluidinsulfosäure etc.) mit *1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure* oder *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure* kombiniert. Die aus diesen Farbstoffen erhaltenen *Lacke* zeichnen sich durch vorzügliche Lichtechtheit und gute Wasserechtheit aus.

Kl. 22a. Nr. 193211 vom 11/2. 1906. [14/12. 1907].

Josef Rohner, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Diazoverb. des *2,5-Dichloranilins* (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5) noch bei weitem reaktionsfähiger ist als das bisher schon als besonders reaktionsfähig angesehene 1,4-Nitrodiazobenzol. Sie ist imstande, sich mit Körpern, wie dem bisher als nicht kuppelungsfähig angesehenen *Diäthyl-o-toluidin*, mit großer Leichtigkeit schon in stark saurer Lsg. zu normalen Azofarbstoffen zu verbinden. Ebenso verbindet sie sich mit *Phenol-*, *Kresol-* u. *Xylenolsulfosäuren*, welche die Parastelle zur Hydroxylgruppe besetzt haben, mit großer Leichtigkeit, selbst in großer Verdünnung. Die Parastelle zur OH-Gruppe kann besetzt sein durch die Methylgruppe, die Sulfogruppe oder ein Halogenatom. Es ist aber bekannt, daß die genannten Sulfosäuren sich mit anderen Diazoverbb. nur unter ganz besonderen Umständen, z. B. bei hoher Konzentration und großem Überschuß, zu kuppeln vermögen. Die Reaktionsfähigkeit der Diazoverb. des Dichloranilins erlaubt mit Leichtigkeit die Darst. von technisch wichtigen Azofarbstoffen. Die Kombination mit Diäthyl-o-toluidin (u. Analogen) erlaubt eine technisch leicht ausführbare Darst. des bis jetzt für die Farbenindustrie nicht zugänglichen *m-Aminodiäthyl-o-toluidins*. Die Kuppelungen mit den Sulfosäuren des Phenols, der Kresole und der Xylenole, mit besetzter Parastelle, sind als *Orthooxyazofarbstoffe* beizenziehende, bezw. nachchromierbare Farbstoffe. Die Kuppelungen mit parasubstituierten Phenol-, Kresol- u. Xylenolsulfosäuren erfolgen in alkal. Lsg. nach allgemein üblichen Methoden in quantitativer

Ausbeute. Die erhaltenen Farbstoffe sind in W. ll. und zeigen das Verhalten der Orthooxyazofarbstoffe. Die Kombinationen sind durchweg von gelber bis gelbbrauner Nuance und zeigen großes Krystallisationsvermögen. Der *Farbstoff aus Diäthyl-o-toluidin* (in essigsaurer Lsg. gekuppelt) scheidet als dicker Brei roter Nadeln ab. Getrocknet bildet er rote Nadeln, unl. in W., ll. orange in A. Beim Behandeln mit reduzierenden Mitteln tritt Spaltung ein; unter Regeneration von Dichloranilin bildet sich *m-Aminodiäthyl-o-toluidin*.

Kl. 22a. Nr. 193293 vom 21/5. 1903. [18/12. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung für den Wolldruck besonders geeigneter primärer Disazofarbstoffe.* Nach dem franz. Pat. 247392 werden primäre Disazofarbstoffe der allgemeinen Zus.:

$$(1)NH_2C_6H_4(4)N{=}N \longrightarrow X \longleftarrow N{=}N{-}Y,$$

(wobei unter anderem X den Rest der peri-Aminonaphtholdisulfosäure H oder die Aminonaphtholmonosulfosäure S u. Y den Rest eines der üblichen Amine bedeutet) in der Weise dargestellt, daß man die *Aminonaphtholsulfosäure* vorerst in Ggw. von SS. mit *Paranitrodiazobenzol* und hierauf in alkal. Lsg. mit der Diazoverb. eines der üblichen Amine kombiniert und alsdann in dem so erhaltenen primären Disazofarbstoffe die Nitrogruppe reduziert. Stellt man aber diese primären Disazofarbstoffe in der Weise her, daß man an Stelle von Paranitrodiazobenzol diazotiertes *Acetyl-p-phenylendiamin* verwendet u. die Aminogruppe in dem p-Phenylendiaminrest durch Verseifen frei macht (wiederherstellt), so erhält man Prodd., welche für die Verwendung im Wolldruck ganz besonders geeignet sind. Während nämlich die mit p-Nitroanilin gewonnenen Farbstoffe die weiße Wolle beim Dämpfen stark angilben, lassen die neuen Farbstoffe die Wolle absolut weiß.

Bibliographie.

Arrhenius, S., Immunochemistry. Application of the principles of Physical Chemistry to the study of the Biological Antibodies. London 1907. 8. cloth. Mark 7,50.

Balland, A., et **Luizet, D.**, Le chimiste Z. Roustin. Paris 1908. XI et 312 pg.

Smith, A., Laboratory Outline of General Chemistry. 3. edition. London 1907. 8. 146 pg. cloth. Mark 2,60.

Streit, H., Studien über die chemische Zusammensetzung und Verbrennungswärme von Koken verschiedener Darstellungsverfahren. Zürich 1906. 8. 115 SS. mit 4 graphischen Tafeln. Mark 3.

Sykes, W. J., Principles and Practice of Brewing. 3. edition. London 1907. 8. 606 pg. with illustrations. cloth. Mark 21,60.

Tassart, L. C., Exploitation du Pétrole. Historique, géographie, géologie, chimie etc. Paris 1907. gr. in-8. 726 pg. av. 17 planches et 310 figures. Mark 29.

Wiley, H. W., Foods and their Adulteration. London 1907. 8. 638 pg. with figures. cloth. Mark 21,60.

Zopf, W., Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung. Jena 1907. gr. 8. XI und 450 SS. mit 71 Figuren. Mark 14.

Schluß der Redaktion: den 20. Januar 1907.

Patent-Anmeldungen.

am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

23. Januar 1908.

1. **Laugen**, Verfahren zum Eindampfen und anderen Flüssigkeiten. Gottfried e, Kaiserslautern, Rheinpf. 7/2. 1907.

05. **Stahlgefässe**, Eisen- oder — zum ahren von flüssiger Kohlensäure. O. M. , Charlottenburg. 22/4. 1907.

190. **Dichloräthylen**, Verfahren zur Dar- von — aus symmetrischem Tetrachlor- Consortium für elektrochemische Industrie . H., Nürnberg. 6/11. 1907.

3. **Monohalogenessigester**, Verfahren zur ung von — aus Dihalogenvinyläthern und . Georges Imbert und Consortium für hemische Industrie G. m. b. H., Nürn- /10. 1906.

26820. **Camphen**, Verfahren zur Dar- von Isoborneol aus —. Dr. Schmitz & Co. . H., Düsseldorf. 19/12. 1906.

954. **Hydrosulfitpräparate**, Verfahren zur ung haltbarer, für Bunt- und Weissätz- geeigneter —; Zus. z. Pat. 188837. Ge- t für chemische Industrie in Basel, 21/5. 1907.

571. **Aluminium-Natriumchlorid**, Verfahren stellung von — und Eisenchlorid unter itiger Gewinnung eines zitronensäure- Phosphatdüngers; Zus. z. Pat. 192591. Schröder, Neindorf bei Hedwigsburg. 906.

306. **Anthrachinonreihe**, Verfahren zur ung von blauen Küpenfarbstoffen der —. Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigs- Rh. 22/6. 1907.

364. **Anthracenreihe**, Verfahren zur Dar- eines grünen Küpenfarbstoffs der —. abriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elber- 3/4. 1907.

333. **Anthracenreihe**, Verfahren zur Dar- von chlorechten blauen Küpenfarbstoffen

Klasse:

der —. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Basel. 23/3. 1907.

22b. Sch. 26177. **Anthracenderivate**, Verfahren zur Darstellung von — aus α-Dianthrachinonyl; Zus. z. Anm. Sch. 25068. Dr. Roland Scholl, Kroisbach b. Graz, Österreich. 29/8. 1906.

22e. F. 22840. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung neuer —; Zus. z. Anm. F. 22299. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M 15/1. 1907.

22e. F. 22984. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von blauen —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30/1. 1907.

29b. F. 22505. **Fibroin**, Verfahren zur Herstellung von —. Pierre Follet u. Godefroid Ditzler, Verviers. 5/11. 1906.

40a. V. 6818. **Zink**, Verfahren zur Gewinnung des — aus Zinkerzen und zinkhaltigen Hüttenerzeugnissen, insbesondere aus solchen sulfidischen Zinkerzen, die auch Kupfer enthalten, durch Verblasen unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden. Emile Vuigner, Paris. 27/10. 1906.

53e. F. 23855. **Milch**, Verfahren zur Konservierung von — durch Entfernung des in ihr enthaltenen Sauerstoffs. Adolf Flügge, Hannover. 17/1. 1907.

55d. M. 32878. **Zellulose**, Vorrichtung zum Entwässern von Holzstoff, — u. dgl. Erich Schreiber, Berlin. 6/8. 1907.

27. Januar 1908.

22e. B. 46867. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines violetten —; Zus. z. Anm. B. 45202. Basler Chemische Fabrik, Basel. 1/7. 1907.

23f. M. 27715. **Seifenstangen**, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von — aus flüssiger Seifenmasse. Dr. K. E. Markel, Warrington, Engl. 21/6. 1905.

26a. C. 14590. **Wassergas**, Verfahren zur Herstellung von — oder Mischgas, bei welchem Kohle in feinverteilter Form durch von außen beheizte Retorten geführt wird. Dr. Felix Clauß, Berlin. 2/5. 1906.

Anzeigen

„Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen hemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

onyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

RIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

nd 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1893.

= Preis 24 Mark. =

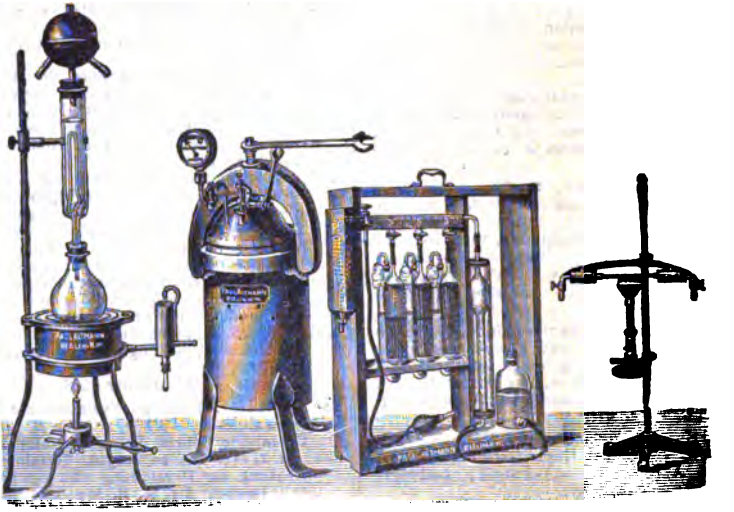
alt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. tigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's te und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Ab- n von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

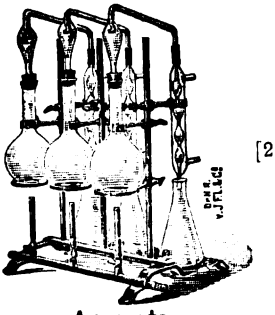
Dr. Hermann Rohrbeck

vorm. J. F. Luhme & Co.,

Berlin NW., Karlstr. 20 a.

Engros! Export!

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



[224]

Apparate
für Bodenuntersuchung – Gasanalyse
Elektrochemie — Milchuntersuchung
Autoklaven Wasserstrahlgebläse
Gasolinapparate — Destillationsapp.
Brutschränke – Vorlesungsapparate.

Illustrierte Preisverzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G. M.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61, Gitschinerstr. 14.**

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande.

Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. [illegible]

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. [illegible]

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. [illegible]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

ir. 6.
05—580.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
12. Februar.

ständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

ige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL ndon. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. STERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in w b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. ZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlotten- — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER rlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in wald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR slau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. . VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

chentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

(A.), Poröse Materialien beim Arbeiten Gasen 505.
(H. J. S.), App. zum Verdampfen von 506.
ng (A.), Elektrochem. Chronoskop 506.
amont (A.), Funkenspektren bei Lagg.

lgemeine und physikalische Chemie.

e (F. W.), Ostwald (W.), Thorpe E.) u. Urbain (G.), Atomgewichtsaus- ß 1908 506.
el (W.), Valenz 507.
een (P.), Verunreinigungen in der ır 507.
ter (F.), Nickeloxydelektrode im Jung-Edison-Akkumulator 507.
(A.), Anfangsgeschwindigkeit u. Menge photoelektr. Elektronen etc. 507.
(H.), Opt. Eigenschaften u. Elektronen- rie 508. — Loschmidtsche Zahl 508.
Thiele (H.), Rkk. im ultravioletten Lichte 508.
Krüß (H.), Polarkurve der Hefnerlampe 509.
Becquerel (J.), Anwendung sehr tiefer Temperaturen in der Spektralanalyse 509.
Abegg (R.) u. Neustadt (J.), Messung der Neutralisationsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen 509.
Becker (A.), Innere Reibung und D. der Bunsenflamme 509. — Luftwiderstand 510.
Bradshaw (L.), Entzündung von Gasgemischen durch Kompression 510.
Couriot u. Meunier (J.), Wirkung eines glühenden, elektr. Leiters auf ihn umgebende Gase 510.
Stieglitz (J.), Katalyse 510.
Harries (C.), Vorlesungsexperimente mit Ozon 510.

Anorganische Chemie.

Muller (J.-A.), Acidität der unterschwefl. S. und ihre Zers. 511.

Guye (Ph.-A.), Methode der Grenzdichten u. Atomgew. des N 511.
Haber (F.) u. Koenig (A.), Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen 511.
Colson (A.), Nichtexistenz eines gemeinsamen Lösungsmittels für weißen und roten P 511.
Aston (F. W.), Dunkler Kathodenraum in H und He 511.
Parravano (N.) u. Fornaini (M.), Hydrate des Natriumsulfids 512.
Weiss (P.), Sättigungsmagnetisierung des Fe u. Ni 512.
Brochet (A.), Rkk. des Nickelbades 512.
Curie (S.), Kondensation des Wasserdampfes in Ggw. der Radiumemanation 512.
Serviss (S. B.), Innerer Temperaturgradient von Metallen 512.
Kühl (H.), Zinnsäuren 512.
Mazzucchelli (A.), Komplexe Salze des Titanperoxyds 513.

Organische Chemie.

Henry (L.), Flüchtigkeit in Gruppen gemischter Kohlenstoffverbb. 513.
Löb (W.), Einw. der stillen elektr. Entladung auf feuchtes CH_4 514.
Michael (A.) u. Hibbert (H.), Ammoniakrk. 514.
Neuberg (C.) u. Rosenberg (E.), Bei Eiweißfäulnis auftretende Fettsäuren 515. — Verwandlung von opt.-inakt. Triolein in ein opt.-akt. Glycerid u. eine opt.-akt. S. 515.
Lespieau (R.), Rac. Erythronsäure u. i-Erythrit 515.
Werner (F. F.), Verhalten von Brechweinstein gegenüber Fe- und Al-Verbb. 515.
Diels (O.) u. Blumberg (P.), Kohlensuboxyd 516.
Jona (T.), Einw. von H_2SO_4 auf das Calciumcyanamid 516.
Crafts (J. M.), Katalyse der Sulfosäuren 517.
Barberio (M.), Mono- u. Dinitrosoresorcin und Resorubrin 518.
Ciusa (R.), Aldehyde 519.
Sachs (F.) u. Appenzeller (E.), Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd 519. — Derivv. des Tetramethyl-m-phenylendiamins 521.
Herzig (J.), Methylotannin 522.
Mascarelli (L.) u. Benati (F.), Cyclohexan als kryoskop. Lösungsmittel 522.
Harries (C.) u. Neresheimer (H.), Einw. des Ozons auf Terpentinöl 522.
Errera (G.), Phenenyltribenzoesäure 523.
Michael (A.) u. Bucher (J. E.), Phenylnaphthalindicarbonsäure 524.
Gorter (K.), Pseudobaptisin 524.
Hérissey (H.), Gewinnung von Prulaurasin durch Einw. eines l. Fermentes auf Isoamygdalin 525.
Herrmann (F.), Rottlerin 525.
Forster (M. O.) u. Fierz (H. E.), Naphthylazoimide und ihre Nitroderivv. 526.
Feist (K.), Alkaloide und Bitterstoffe der Columbowurzel 527.
Gnehm (R.) u. Walder (E.), Thiazine 529.
Barbier (Ph.) und Sisley (P.), Symmetr. Phenylanilinophenoxafranin 532.
Treves (Z.) u. Salomone (G.), Wrkg. der salpetrigen S. auf Eiweißstoffe 533.
Seo (Y.), Harnsäureverb. der Nucleinsäure 533.

Physiologische Chemie.

Tanret (G.), Inosite der Mistel 534.
Osborne (Th. B.) u. Harris (L. F.), Proteinkörper des Weizenkornes 534.
Tobler (G.), Anthocyane 534.
Hartwich (C.) u. Cloëtta, Giftiger Sternanis 534.
Goris (A.), Kolanuß 535.
Windisch (K.) u. Jetter (W.), Diastase in stärkemehlhaltigen Rohstoffen der Branntweinbrennerei 535.
Bertrand (G.), Lähmender Einfluß einiger SS. auf die Laccase 535.
Arnould (L.) u. Goris (A.), Farbenrk. bei den Lactarien und Russuleen 535.
Demoussy (E.), Einfluß des Feuchtigkeitsgrades der Luft auf die Konservierung der Samen 535.
Stahl (E.), Vergilben des Laubes 536.
Murinow (A.), Einfluß des Lichtes und der Feuchtigkeit auf die Zus. der Pflanzen 536.
Lubimenko (W.), Trockengewicht höherer Pflanzen bei verschiedenen Lichtstärken 536.
Bürker (K.), Blutplättchenzerfall, Blut- und Muskelgerinnung 537.
Hamburger (H. J.) u. Hekma (E.), Phagocytose 537.
Michaelis (L.), Eiweißpräzipitine 537.
Hirschfeld (L.), Hämagglutination 537.
Vernon (St. H.), Maximale Gewebsatmung 538.
Guthrie (C. C.) u. Pike (F. H.), Aktivität des ausgeschnittenen Säugetierherzens 538.
Goris (A.) u. Mascré, Gemischter Stein aus Calciumoxalat und -phosphat 539.
Alcock (N. H.) u. Lynch (G. R.), Physik., chem. u. elektr. Eigenschaften der Nerven 539.
Popielski (L.), Sekretionstätigkeit der Bauchspeicheldrüse unter dem Einfluß von HCl und Darmextrakt 539.
Mazurkiewicz (W.), Feste Bestandteile des Bauchspeichels und Theorie der Sekretionsfähigkeit des Pankreas 539.
Étard (A.) und Vila (A.), Hydrolyse der Protoplasmidien 540.
Krogh (A.), Respirationsverss. 540.
Mansfeld (G.), Lipolyse 540.
Mathews (A. P.), Zellteilung, Reife und Fruchtbarkeit 540. — Sichtbare pharmakolog. Fernwirkung durch Metalle und Metalloide 542. — Pharmakolog. Wrkg. der NH_4-Salze 542.
Delage (Y.), Künstl. Parthenogenese 541.
Cathcart (E. P.) u. Leathes (J. B.), Ausscheidung der Harnsäure und Größe der Wärmeproduktion im Organismus 541.
Boldyrew (W.), Übertritt des Gemisches aus Pankreassaft, Darmsaft und Galle in den Magen 541.
Gley (E.), Wrkg. der Fischtoxine auf das

Nervensystem gegen sie immunisierter Tiere 541.
Lauwens (R.), Exstirpation d. Duodenum 542.
Eggers (H. E.), Rhythmus des Sinus venosus von Schildkröten in isotonischen Lsgg. von Nichtelektrolyten 542.
Ascoli (M.) u. Izar (G.), Beeinflussung der Autolyse durch anorgan. Kolloide 543.
Ostermann (L.), Chinosol, Lysol und Kresol 543.
Fermi (Cl.), Wrkg. chemischer Agentien auf das Wutvirus 543.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Wohl (A.), Chem. Verlauf der Gärung 543.
Conte (A.) u. Faucheron (L.), Ggw. von Hefen in dem Fettkörper verschiedener Schildläuse 543.
Pavy (F. W.) u. Bywaters (H. W.), B. von Glykogen durch Hefe 544.
Hayduck (F.), Giftwrkgg. von Getreide auf Hefe 544.
Javillier (M.), Günstiger Einfluß kleiner Mengen Zn auf die Vegetation von Sterigmatocystis nigra 545.
Rothenbach (F.) u. Donselt (W.), Enzymtätigkeit der Essigpilze 545.
Alilaire (E.), Ggw. von P. im Fett von Mikroben 545.
Lebedew (A. F.), Assimilation des C bei wasserstoffoxydierenden Bakterien 545.
Moussu u. Goupil, Wrkg. von Cl auf den Tuberkelbazillus 545.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Brüning (A.), Zinkhaltige Trinkwässer 545.
Quant (E.), Desinfektionswert der Kresolseifenlsg. 546.
Herzog (J.), Cresolum crudum 546.
Blumenthal (F.) u. Jacoby (E.), Chemismus der Kresolvergiftung 546.
Lloyd (F. J.), Kondensierte Milch 547.
Luerssen (A.) u. Kühn (M.), Yoghurt 547.
Reitz (A.), Milchversorgung 547.
Vandevelde (A. J. J.), Proteolyse der Kuhmilch 547.
Archbutt (L.), Algerische Olivenöle 547.
Van Rijn (W.), Zinkhaltiges Sesamöl 547.
Mazé (P.), Bedeutung der Temperatur bei der Herst. der Weichkäse etc. 548.
Boes (J.), Johannisbeerwein 548.
Wright (A. M.), Fleischextrakt 548.

Medizinische Chemie.

Höber (R.), Physikal. Chemie der Erregung und Narkose 548.
Buckmaster (G. A.) u. Gardner (J. A.), Chloroformaufnahme durch das Blut während der Anästhesie 549. — Funktion der roten Blutkörperchen bei der Chloroformanästhesie 549. — Chloroformausscheidung aus dem Blute nach der Anästhesie 549.
Burvill-Holmes (E.), Opsonintheorie in Beziehung zur Tuberkulose 550.
Garrod (A. E.) u. Hurtley (W. H.), Uroleucinsäure im Harn bei Alkaptonurie 550.
Faust (E. St.) u. Tallquist (T. W.), Botriocephalusanämie 550.

Mineralogische und geologische Chemie.

Gleditsch, Li in radioaktiven Mineralien 550.
Bascom (F.) und Goldschmidt (V.), Anhydritzwilling von Aussee 551.
Palache (Ch.), Olivin im Serpentin 551.
Hall (A. A.), Öl des Hangenden des Cockshead Kohlenflötzes 551.
Bedson (P. Ph.), Paraffinwachs 551.
Thoulet (J.), Meeresboden von der Küste des Ärmelkanals 551.

Analytische Chemie.

Wagner (B.), Gehaltsbestst. von Lsgg. mittels der D. und des Zeißschen Eintauchrefraktometers 552.
Westergaard (E.), Colorimeter bei der Unters. von Spirituosen etc. 552.
Epstein (F.) u. Doht (R.), Verwendung von Ag bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen 552.
Saito (K.), Bac. coli comm. als Indicator für Verunreinigung von W. mit Fäkalien 552.
Foerster (F.), Elektroanalyse 553.
Gasparini (O.), Elektrolyt. Oxydationen bei der quant. Analyse 553.
Buchwald (E.), Best. des Monohydratgehaltes in höchstkonz. Schwefelsäuren 554.
Schulz (H.), Best. des Gesamtschwefels im Harn 554.
v. d. Bos (J.), Chlorbest. in Trinkwasser 554.
Fingerling (G.) u. Grombach (A.), Best. der citratlösl. Phosphorsäure in den Futterkalken 555.
Struve (H.), Arseniknachweis 555.
Limmer (F.), Handelssilicium. Trennung von Kieselsäure und Si 555.
Orthey (M.), Best. des C in Roheisen und Stahl 555.
Hassreidter (V.), Volumetr. Zinkbest. nach Schaffner 556.
Ernyei (E.), Best. des Mn in Trinkwässern 556.
Morgan (J. L. R.) u. Mc Whorter (J. E.), Best. des CO in Luft 556.
Ewers (E.), Polarimetr. Best. des Stärkegehaltes 556.
Parow (E.) und Neumann (F.), Best. des Stärkestoffes in Handelsstärken etc. 557.
Plücker (W.), Eiermilchnudeln 557.
Van Rijn (W.), Best. von fettartigen Bestandteilen in nicht fl. Stoffen 558.
Kühn (B.), Polenskezahl 558.
Stoepel (P.), Erkennung echter Macis 558.
Jolles (A.), Best. der Pentosen im Harn 559.
Jean (F.), Erythrosin. Best. von J und Cl in organ. Verbb. 559.
de Jong (A. W. K.), Ekgoninbest. in Java Coca 559.
Bennett (H. G.) und Wilkinson (C. D.), Analyse von Gerbstoffen 559.
Jedlička (J.), Analyse des Eichenholzextraktes 560.
Schlegel (H.), Abziehbilder 560.

Technische Chemie.

Spiess (P.) und Chatelan (A.), Konzentrierung wss. Fll. 561.

Darapsky (L.), Enteisenung von Grundwasser 561.

Erdmann (E.), Kaliumsalze 562.

Meyer (H.), Keramische Industrie 562.

Rieke (R.), Schmelzbarkeit von Kalk-Tonerde-Kieselsäuremischungen 562.

Montemartini (C.), Hydratation der Zemente 562.

Neumann (B.). Elektrometallurgie wss. Lsg. 563.

Schleicher (A.) und Schultz (G.), Rosten von Eisen 563.

Industrielle Krystallisation des Zuckers 563.

Davidsohn (J.) und Weber (G.), Neutrale Seifen 564.

Lazuech (E.), Theorie des Färbens 564.

Kühl (H.), Kopale für die Lack- und Firnisindustrie 564.

Coffignier (Ch.), Löslichkeit der halbharten afrikan. Kopale 564.

Richter (M. M.), Riemenelektrizität als Brandstifterin 565.

Philip (M.), Chromgerbung 565.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Alkoxyacetylverbb. von Alkoholen der hydroaromat. Reihe 566*. — Stickstoffhaltige Anthrachinonderivv. 571*. — Blaue bis grüne Farbstoffe der Anthracenreihe 573*. — Farbstoff aus Gallocyanin 573*.

Lévy (R. J.), Zerlegung von Luft in N u. O 566*.

Claude (G.), Verflüssigung von Gasen 566*.

Custodis (A.), Verhütten von Gicht- u. Erzstaub 567*.

Moore (M.) u. Heskett (Th. J.), Schmelzen und Verarbeiten von Eisenschwamm 567*.

Société de Moya & Cie., Flußeisen und Flußstahl 567*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Farbstoffe der Anthracenreihe 568*. 572*. — Gelbe Küpenfarbstoffe 569*. — Gelbe Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 570*. — Orangeroter Küpenfarbstoff 572*.

Scholl (R.), Anthracenderivv. aus α-Dianthrachinonyl 568*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Grüne bis blaue Farbstoffe der Anthracenreihe 570*. — Roter Farbstoff 575*.

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Kondensationsprodd. der Gallocyanine mit Aminen 573*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Violette und blaue Wollfarbstoffe der Safraninreihe 574*. — Blaue Schwefelfarbstoffe 575*.

Cassella (L.) & Co., Violetter Schwefelfarbstoff 574*.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Küpenfarbstoffe 575*.

Kalle & Co., Blauer Farbstoff 576*. — Roter Farbstoff 576*.

Scherfenberg & Prager, Farbstoffe roter, orangener oder violetter Nuancen aus Eisenoxydulsalzen 577*.

Meyer (J. C. A), Zinksulfid aus zinkhaltigen Mineralien 577*.

Kressel (E. Ch. L.), Kalkfarben 577*.

Diesser (S.), Chemisches Laboratorium und Versuchsstation für Handel u. Industrie, Auflösung von Horn etc. 578*.

Bruhn (H.) und Timpke (C.), Farbenbindemittel aus Isländisch Moos 578*.

Winther (A.), Malerfarben, die als Bindemittel Alkalisilicate enthalten 578*.

The Gum Tragasol Supply Company Limited, Gewinnung von Tragasolgummi aus Johannisbrotkernen 578*.

Bernstein (A.), Klebstoff aus Casein 579*.

Ssadikow (W.), Schwefelleim 579*.

Norddeutsche Wollkämmerei & Kammgarnspinnerei, Fettmischungen 579*.

Koettnitz (C.), Abscheidung von Asphalt aus Mineralölen etc. 579*.

Van der Ploeg (J. Ph.), Wss. Emulsionen von schweren K.-W.-stoffen etc. 580*.

Acheson (E. G.), Überführung von fettigem Graphit in eine mit Wasser und Öl gut mischbare Form 580*.

Nicloux (M.), Verseifung von Ölen und Fetten mittels Ricinussamen oder Cytoplasma 580*.

Lanza (F.), Zerlegung des aus Fetten und fetten Ölen gewonnenen Fettsäuregemisches in Ölsäure und feste Fettsäuren 580*.

Namenregister.

Abegg, R. 509.
Acheson, E. G. 580.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 574. 575.
Alcock, N. H. 539.
Alllaire, E. 545.
Appenzeller, E. 519 521.
Archbutt, L. 547.
Arnould, L. 535.
Ascoli, M. 543.
Aston, F. W. 511.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 568. 569. 570. 572.
Barberio, M. 518.
Barbier, Ph. 532.
Bascom, F. 551.
Becker, A. 509. 510.
Becquerel, J. 509.
Bedson, P. Ph. 551.
Benati, F. 522.
Bennett, H. G. 559.
Bernstein, A. 579.
Bertrand, G. 535.
Blumberg, P. 516.
Blumenthal, F. 546.
Boes, J. 548.
Boldyrew, W. 541.
v. d. Bos, J. 554.
Bradshaw, L. 510.
Brochet, A. 512.
Brüning, A. 545.
Bruhn, H. 578.
Bucher, J. E. 524.
Buchwald, E. 554.
Buckmaster, G. A. 549.
Bürker, K. 537.
Burvill-Holmes, E. 550.
Bywaters, H. W. 544.
Cassella, L. & Co. 574.
Cathcart, E. P. 541.
Chatelan, A. 561.
Ciusa, R. 519.
Clarke, F. W. 506.
Claude, G. 566.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 6. 12. Februar.

Apparate.

Alfred Stock, *Poröse Materialien als Ersatz von Hähnen beim Arbeiten mit Gasen.* Die Methode von PRYTZ (C. 1905. II. 1569; 1906. I. 113), poröse Stoffe, welche Luft, aber kein Hg durchlassen, beim Arbeiten mit Gasen zu verwenden, ist prinzipiell außerordentlich brauchbar, leidet aber noch unter technischen Mängeln. Der Vf. suchte ein geeigneteres Material als Ofenschamotte für die porösen Pfropfen aufzufinden. Es gelang ihm, durch Brennen einer Mischung von Ton mit Wasserglas und Gummi poröse Plättchen von großer Gleichmäßigkeit in der Porengröße und von verhältnismäßig großer Porosität herzustellen, die gegen verd. SS. und sd. Wasser beständig sind und sich mit Glas haltbar verschmelzen lassen. Die Diffusion verdünnter Gase erfolgt ganz besonders rasch. Die durch Einschmelzen poröser Platten am Ende oder in der Mitte von Glasröhren hergestellten Ventile (Fig. 12, I und II) können auf über 100° erhitzt werden, ohne zu springen, sind widerstandsfähig gegen chemische Reagenzien, leicht zu reinigen und zu trocknen, wenn sie verschmiert sind. Solche schlifflosen Ventile stellen BLECKMANN und BURGER, Berlin N. 24, Auguststraße 3a, in verschiedener Art her.

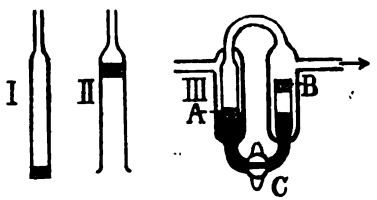


Fig. 12.

Ihre Brauchbarkeit erhellt aus folgendem: Schiebt man unter das mit einem luftverd. App. verbundene Ventil I ein Schälchen mit Hg, so daß die poröse Platte darein taucht, so ist der Außenluft der Zutritt gesperrt, ein innen vorhandener Überdruck vermag sich auszugleichen. Will man von außen Luft in den App. strömen lassen, so senkt man das Schälchen mit dem Hg, bis das Plättchen frei liegt, oder man zieht ein in das Hg tauchendes Glasrohr etc. hoch. Mit Ventil II kann man in ein evakuiertes Gefäß ein beliebiges Gas einlassen durch Einleiten in das Hg unter der porösen Platte. Durch gleichzeitigen Gebrauch von I und II (II mit der weiteren Öffnung nach oben), wobei sich die beiden porösen Platten berühren, kann man die porösen Kontakte nach PRYTZ herstellen. — App. III eignet sich, besonders beim Arbeiten mit der Hg-Luftpumpe, als Hahnersatz, wenn zwei Teile eines App. fest miteinander verbunden werden sollen. Er wird bei geöffnetem Hahn C mit so viel Hg beschickt, daß die poröse Platte A verschlossen ist. Schließt man C und evakuiert beim Pfeil, so sperrt Ventil A die linke, mit der Luft, einem Gasometer etc. verbundenen Seite ab. Will man den luftleeren App. mit Gas füllen, so öffnet man C, das Hg steigt dann infolge des linksherrschenden Überdrucks bis Ventil B, gibt dadurch A frei und gestattet dem Gase den Durchgang. C wird dabei geschlossen. Hat sich der Gasdruck auf beiden Seiten von A ausgeglichen, so stellt sich beim Öffnen von C das Hg in beiden

Schenkeln wieder gleich hoch ein, A abschließend, und das Spiel läßt sich beliebig oft wiederholen. Die Anordnung ist nur dann verwendbar, wenn der rechts angeschlossene evakuierte Raum bis zu dem links herrschenden Drucke mit Gas gefüllt werden soll. Bei den meisten Verss. ist diese Voraussetzung erfüllt.

Solche Ventile lassen sich bei der Konstruktion von Luftpumpen, Rückschlagventilen für Wasserstrahlpumpen etc. verwenden. Ein einfaches, poröses, für Hg bei 1 Atmosphäre Überdruck dichtes, für Luft durchlässiges Ventil erhält man rasch, wenn man ein Scheibchen hartes Filtrierpapier auf das obere Ende eines Glasrohres klebt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4956—59; Chem.-Ztg. **32**. 30—31. 28/12. [25/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

H. J. S. Sand, *Laboratoriumsapparat zum Verdampfen von Flüssigkeiten durch Strahlung von oben.* Als ein Stoff, der den vereinten Wrkgg. der Hitze und der Dämpfe der verdampfenden Fll. widersteht, erweist sich geschmolzene SiO_2, die in Form einer Platte über der Schale mit der Fl. befestigt und durch einen neben der Schale geneigt angebrachten Brenner von unten her erhitzt wird. Die Schnelligkeit des Verdampfens beträgt für W. etwa das $1^1/_2$fache derjenigen eines Wasserbades mittlerer Größe. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1225—26. 16/12. [30/10°.] 1907.) RÜHLE.

A. Witting, *Ein elektrochemisches Chronoskop.* Prioritätserklärung gegenüber SPIES (Physikal. Ztschr. **8**. 767; C. **1907**. II. 1958). PARRAGH hat ein ähnliches Knallgaschronoskop schon 1888 (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **2**. 77) beschrieben. Eichung durch eine 5 m fallende Metallkugel, die den Strom schließt u. unterbricht; Benutzung zur Best. von Geschoßgeschwindigkeiten. (Physikal. Ztschr. **8**. 912. 1/12. [5/11.] 1907. Dresden-Strehlen.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. de Gramont, *Apparat zur Erzeugung von Funkenspektren bei Lösungen.* Der App. beruht auf der Erzeugung eines elektrischen Funkens zwischen zwei Flüssigkeitstropfen. In der gewählten Anordnung (cf. Original) bleibt das Spektrum frei von Linien des Elektrodenmetalles u. des Si, obgleich die Capillaren, in denen die Elektrodendrähte liegen, aus Quarz bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1170—73. [9/12. 1907.*].) LÖB.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe u. G. Urbain, *1. Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses für 1908. Stickstoff.* RICHARD u. FORBES haben das Verhältnis $Ag : NO_3$ im $AgNO_3$ bestimmt 100 : 57,479, d. i. Ag = 107,930, N = 14,037; aus der Annahme N = 14,008 folgt umgekehrt Ag = 107,880. Das bisher dem Ag zugeschriebene höhere At.-Gew. widerspricht dem niedrigeren des N, das sich aus mehreren neueren Arbeiten ergeben hat. — *Schwefel.* RICHARD u. JONES haben aus dem Verhältnis $Ag_2SO_4 : Ag_2Cl_2$ (Ag = 107,930), S = 32,113 höher als den bisherigen Wert gefunden, während er bei Annahme von Ag = 107,880 dem bisherigen nahe kommt. — *Kalium.* Aus den Verhältnissen Ag : KCl u. AgCl : KCl finden RICHARDS u. STÄHLER K = 39,114 (Ag = 107,930, Cl = 35,475) aus dem entstehende Verhältnis der Bromide finden RICHARDS und MÜLLER (Br = 79,953) K = 39,1143 u. 39,1135. Das Gesamtergebnis ist 39,114. — *Mangan.* Das At.-Gew. ist nach Bestst. von BAXTER u. HINES an Chlorid und Bromid (Ag = 107,930) = 54,957. — Für *Kobalt* bestätigten BAXTER u. COFFIN 58,997, bezw. 59,00. — Für *Indium* fand MATHERS durch Analyse des Chlorids u. Bromids den abgerundeten Wert 114,9. — Aus 12 Umwandlungen von $2TeO_2 \cdot HNO_3$ in $2TeO_2$ fand NORRIS

Tellur = 127,48, (N = 14,01) u. = 127,64 (N = 14,04). — *Neodym* hat nach Bestst. von HOLMBERG durch Umwandlung von Oxyd in Sulfat das At.-Gew. (S = 32,06) Nd = 144,08. — *Dysprosium*. URBAIN u. DEMENITROUX haben durch Umwandlung des Sulfats mit $8H_2O$ im Oxyd des At.-Gew. im Mittel = 162,53 gefunden. — *Radium* hat nach neuen Bestst. von Frau CURIE (Ag = 107,8, Cl = 35,4) Ra = 226,18, (Ag = 107,93, Cl = 35,45) Ra = 226,45.

Aus den hier gegebenen Werten und früheren ergibt sich die Notwendigkeit einer gründlichen Umrechnung. Die Werte für K, Na sind zu hoch, die für S u. Cl zu niedrig. Von diesen Konstanten, die ihrerseits wieder vom Ag abhängen, leiten sich viele andere Werte ab. Da über diese fundamentale Konstante Arbeiten im Gange sind, so wird die vollständige Umrechnung bis zu deren Veröffentlichung aufgeschoben. *Dysprosium* ist mit dem At.-Gew. 162,5 in die Tafel aufgenommen worden.

Die Nachschrift betrifft eine Veröffentlichung URBAINS in den Comptes rendus über die Spaltung des Ytterbiums in *Ytterbium* und *Lutetium* und die briefliche Nachricht desselben Autors, daß das At.-Gew. des *Thuliums* sicher falsch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1—4; Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 353—57; Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 491—94; Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 140—43. 18/1. 1908. [11/12. 1907.]) MEUSSER.

Wilh. Vaubel, *Über die Entwicklung der Lehre von der Valenz*. Berichtigung gegenüber SCHEIBER (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1767; C. **1907**. II. 2014.) (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2028—29. 22/11. [21/10.] 1907. Darmstadt.) BLOCH.

P. De Heen, *Über die Bedeutung der Verunreinigungen in der Natur*. Vf. spricht sich ausführlich darüber aus, wie viele Vorgänge, physikalische und chemische, die heute unser vollstes Interesse beanspruchen, unmöglich wären, wenn wir nur mit völlig reinen Substanzen arbeiteten, d. h. mit Substanzen, die sowohl chemisch als auch physikalisch homogen wären. Auch jede Gasschicht, die eine Fl. begrenzt, ist, genau genommen, eine Verunreinigung, und für eine in diesem Sinne absolut reine Fl. müßte man die *kritische Temperatur* als die Temperatur definieren, bei der die Tension der Fl. von negativ zu positiv übergeht oder umgekehrt, und man würde finden, daß die Substanz beim kritischen Punkt keinen abnormen Übergang zeigt. In Anbetracht dessen aber, daß praktisch Spuren von Verunreinigungen nicht zu vermeiden sind, wird man die *normale kritische Temperatur* als die Temperatur definieren dürfen, bei der der allotrope fl. Zustand sich in jedem Verhältnis mit dem allotropen Dampfzustand mischen kann. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 859—73. Dez. [12/10.*] 1907.) LEIMBACH.

F. Foerster, *Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. Entgegnung an Herrn J. Zedner*. (Vgl. S. 194.) Die Ausführungen ZEDNERS haben nicht die Ansicht des Vfs. widerlegen können, daß an der positiven Elektrode des JUNGNER-EDISON-Akkumulators ein Nickelsuperoxyd, NiO_2, entsteht. Vielmehr steht diese Auffassung mit allen Verss., sowohl denen des Vfs., wie denen von ZEDNER, im besten Einklang. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 17—19. 10/1. 1908. [27/12. 1907.] Dresden.) SACKUR.

A. Joffé, *Eine Bemerkung zu der Arbeit von E. Ladenburg: Über die Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen etc.* (Physikal. Ztschr. **8**. 590; C. **1907**. II. 1378). LADENBURG hat gefunden, daß die Anfangsgeschwindigkeit der photoelektrischen Elektronen von der Intensität des auftreffenden Lichtes unabhängig ist, und daß das Potential, bis zu dem sich die bestrahlte Platte auflädt, linear mit der Schwingungszahl des auffallenden Lichtes wächst. Diese

Ergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie von EINSTEIN (Ann. der Physik [4] **17**. 132; **20**. 199), jedoch ist die Neigung der entsprechenden Geraden nicht, wie es diese Theorie fordert, von der Natur des bestrahlten Metalls unabhängig. (Ann. der Physik [4] **24**. 939—40. 31/12. [17/11.] 1907. St. Petersburg. Physik. Lab. des Polytechnikums.) SACKUR.

H. Erfle, *Optische Eigenschaften und Elektronentheorie.* Es wurden mit Hilfe eines ABBEschen Spektrometers die *Brechungsexponenten und die Dispersion von Benzol, α-Bromnaphthalin* und *Methyljodid* bestimmt und die Ergebnisse im Sinne der *Elektronentheorie* diskutiert. Die erhaltenen Zahlen lassen sich nach einer 4-konstantigen Formel, z. B. der KETTELERschen: $n^2 = -k\lambda^2 + m + \frac{m'\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_r^2}$, gut darstellen. Besitzt die Molekel mehrere Eigenschwingungen, so kann man nach DRUDE (Ann. der Physik [4] **14**. 677. 936; C. **1904**. II. 933) aus der *Dispersion* einen Grenzwert p für die Anzahl der schwingungsfähigen Elektronen berechnen, und dieser setzt sich ähnlich wie die Molekularrefraktion additiv aus den für die einzelnen Atome gültigen Werte zusammen. Es ergab sich nun, daß für die untersuchten Stoffe p zwischen 10 und 30° von der Temperatur unabhängig ist, dagegen mit wachsender Wellenlänge zunimmt. Der Einfluß einer Kohlenstoffdoppelbindung auf den Wert von p läßt sich durch eine negative Konstante ausdrücken. Sind 2 Doppelbindungen vorhanden, so ist der Zahlenwert der Konstanten nicht doppelt so groß wie bei einer Doppelbindung. Eine dreifache Bindung hat einen geringeren Einfluß als eine Doppelbindung. Auch die Stellung eines Atoms (ob im Benzolkern oder in der Seitenkette) verändert den Wert p; ferner sind die Atomwerte für C, H und O davon abhängig, ob die Molekel N enthält oder nicht. Die Best. von p ist von gleich großer Bedeutung zur Beurteilung eines Stoffes wie die der Molekularrefraktion. (Ann. der Physik [4] **24**. 672—708. 17/12. [26/10.] 1907. München. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Erfle, *Nachtrag zur Berechnung der Loschmidtschen Zahl aus den Konstanten der Dispersionsformel.* Die früher (Ann. der Physik [4] **23**. 594; C. **1907**. II. 662) gegebene Rechnung gibt nicht die LOSCHMIDTsche Zahl selbst, sondern nur einen oberen Grenzwert für diese. Damit stimmt überein, daß die auf diese Weise erhaltenen Zahlenwerte etwas größer sind als die aus der PLANCKschen Spektralgleichung oder der Elektrolyse berechneten Zahlen. (Ann. der Physik [4] **24**. 709—10. 17/12. [26/10.] 1907. München. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Herm. Thiele, *Einige Reaktionen im ultravioletten Lichte.* In Verfolgung einer früheren Arbeit (Arch. f. Hyg. **57**. 47; C. **1906**. II. 446) untersuchte Vf. die Wrkgg. von ultraviolettem Licht, wobei als Lichtquelle eine Quarzquecksilberbogenlampe diente, die Reaktionsgefäße aus Quarzglas geblasen waren. Die Verss. führten zu folgenden sicheren Resultaten: B. kleiner Mengen *Wasserstoffsuperoxyd* bei der Belichtung von W.; rasche Zers. von H_2O_2 und von *Ameisensäure* durch Belichtung; Beschleunigung der B. von *Wasser* durch Belichtung von *Knallgas*, von *Kohlendioxyd* durch Belichtung eines feuchten Gemisches von CO und O_2 in geschlossenem Quarzkölbchen; der B. von *Chlor* (des Deaconprozesses) bei der Belichtung von trockner HCl und Luft bei derselben Versuchsanordnung; die B. von *Nitrit* durch Belichtung von KNO_2 und wahrscheinlich die Oxydation des *Methylalkohols* durch Belichtung von Luft und CH_3OH. — Beim Durchleiten von CO und H_2O-Dampf durch den belichteten Quarzkolben konnte nur geringe oder keine B. von Ameisensäure konstatiert werden; ebenso führte die Belichtung von $CO + H_2O$, von feuchtem $CO_2 + H_2$ und die von trockener HCl in geschlossenem

Quarzkölbchen zu keinen, oder ganz geringen Ergebnissen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4914—16. 28/12. [3/12.] 1907. Dresden. Anorg.-chem. Lab. d. K. Sächs. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Hugo Krüß, *Die Polarkurve der Hefnerlampe.* Messung der Lichtstärke der Flamme der Hefnerlampe unter verschiedenen Richtungen der Vertikalebene und Berechnung der mittleren sphärischen Lichtstärke. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 1157—60. 28/12. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

Jean Becquerel, *Über die Anwendung sehr tiefer Temperaturen in der Spektralanalyse und bei der Untersuchung magneto-optischer Erscheinungen in Lösungen.* Vf. untersucht die Absorptionsspektren erstarrter Lagg. seltener Erden bei der Temperatur fl. Luft. Die Absorptionslinien bei gewöhnlicher Temperatur teilen sich dabei in zahlreiche Komponenten und werden sehr deutlich und intensiv. Die *Spektren der Nitrate* von *Dysprosium*, *Neodym*, *Erbium* u. *Samarium* in verschiedenen Alkoholen wurden festgestellt und der Einfluß der Konzentration, der Temperatur, des magnetischen Feldes ermittelt. Bezüglich der einzelnen Werte cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1150—53. [9/12. 1907.*].) LÖB.

R. Abegg u. **J. Neustadt**, *Ein Versuch, die Geschwindigkeit der Neutralisation bei tiefen Temperaturen zu messen.* 2 gleiche Volumina äquivalenter, etwa 0,03-n. Lagg. von *Salzsäure* und *Lithiumhydroxyd* in absol. A. wurden in die Schenkel eines W-Rohres gefüllt und ihre Leitfähigkeiten, sowie die Leitfähigkeiten von doppelt so verd. Lagg. bei —80° gemessen. Dann wurde eine Vermischung der Lagg. hergestellt und die Leitfähigkeit des Gemisches möglichst rasch bestimmt. Die Messung ergab, daß schon nach einer halben Minute vollständige Neutralisation eingetreten war. Bei —100° wurde jedoch innerhalb der ersten Minute eine wenn auch kleine Abnahme der Leitfähigkeit nach dem Vermischen beobachtet, woraus zu schließen wäre, daß die Neutralisationsgeschwindigkeit unterhalb dieser Temperatur in das Bereich der Meßbarkeit gelangt. Doch erwiesen sich unterhalb —110° alle versuchten Mischungen von Alkohol, Methylalkohol und Aceton als zähflüssig, so daß sie für ähnliche Messungen nicht verwendbar zu sein scheinen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 2—3. 3/1. 1908. [16/12. 1907.] Breslau.) SACKUR.

A. Becker, *Über die innere Reibung und Dichte der Bunsenflamme.* Die Ermittlung der inneren Reibung und D. der Bunsenflamme stützt sich auf Beobachtungen über den Auftrieb, den kleine Kugeln aus Flintglas im Inneren der Flamme erleiden, und der mit einer geeignet konstruierten Torsionswage gemessen wird. Derartige Verss. wurden sowohl in den verschiedenen Teilen der Bunsenflamme, wie in den reinen, strömenden Gasen Wasserstoff, Sauerstoff, Luft und Kohlensäure ausgeführt. Es ergab sich, daß sich der *Gaswiderstand* für Geschwindigkeiten zwischen 40 und 150 cm/sec darstellen läßt durch eine Gleichung:

$$W = k \cdot \eta \cdot r \cdot v + b \cdot \delta \cdot r^2 \cdot v^2.$$

r und v sind Kugelradius und Geschwindigkeit, η und δ innere Reibung und D. des Gases, und k und b sind von der Natur des Gases unabhängige Konstanten, deren Zahlenwert zu $k = 158{,}6$ und $b = 0{,}993$ gefunden wurde. Die Übertragung dieser Gleichung auf die Bunsenflamme läßt eine ähnliche Abhängigkeit der inneren Reibung von dem Ort in der Flamme erkennen, wie sie von BUNSEN für die thermische und chemische Wrkg., von LENARD für die Lichtemission gefunden wurde. Ferner ergab sich, daß in den dem Flammenmantel nahe kommenden Teilen des Flammeninneren die zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte wesentlich

größer sein müssen, als wie sie in den gewöhnlichen Gasen bestehen. In diesen Kräften kann man vielleicht die zwischen den zur Vereinigung kommenden Molekeln wirksamen Affinitätskräfte sehen.

Das Einbringen von Alkalisalzdämpfen in die Flamme ruft keine merkliche Veränderung des Auftriebes hervor. (Ann. der Physik [4] **24**. 823—62. 31/12. [4/12.] 1907.) SACKUR.

A. Becker, *Über den Luftwiderstand.* Das in der im vorstehenden referierten Abhandlung gefundene Widerstandsgesetz stellt sich als eine Superposition der Gesetze von STOKES und NEWTON dar. Es sollte nunmehr sein Gültigkeitsbereich festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden entsprechende Verss. mit verfeinerten Hilfsmitteln in Luft und Kohlensäure ausgeführt. Es ergab sich, daß die Weite der Röhren, in denen die Gase strömten, keinen Einfluß auf den Auftrieb ausübt, falls ihr Verhältnis zum Kugelradius einen gewissen Grenzwert übersteigt. Dagegen nahmen bei kleinen Geschwindigkeiten die k-Werte — bei konstantem b —, mit sinkender Geschwindigkeit kontinuierlich ab. Je kleiner der Kugelradius ist, um so mehr scheint sich das Widerstandsgesetz der STOKESschen Form zu nähern. (Ann. der Physik [4] **24**. 863—89. 31/12. [19/7.] 1907. Kiel.) SACKUR.

Lawrence Bradshaw, *Die Entzündung von Gasgemischen durch Kompression.* (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 376—82. — C. **1907**. II. 123.) BRILL.

Couriot u. Jean Meunier, *Wirkung eines glühenden, elektrischen Leiters auf ihn umgebende Gase.* Bei lebhafter Heißglut eines Pt-Fadens werden schlagende Wetter zur Explosion gebracht, nicht aber bei Rotglut. Der elektrische Funken wirkt stärker zündend, als die Flamme. Glühende Metalle, die O binden, wie Fe und Pb verhindern die Explosion oder schwächen sie, solange sie noch oxydierbar sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1161—63. [9/12. 1907.*].) LÖB.

Julius Stieglitz, *Bemerkung zur Abhandlung von F. S. Acree: Studien über Katalyse.* (Amer. Chem. Journ. **38**. 253; C. **1907**. II. 1889.) Der wesentliche Inhalt der theoretischen Ergebnisse ACREEs ist bereits im Jahre 1904 vom Vf. dem Kongreß in St. Louis mitgeteilt worden. Eine ausführliche experimentelle Unters. wird im Januarheft von Amer. Chem. Journ. erscheinen. Der Inhalt des Vortrages war ACREE bekannt gewesen, doch vermißt der Vf. die Anerkennung seiner berechtigten Prioritätsansprüche. (Amer. Chem. Journ. **38**. 743—46. Dez. [10/9.] 1907. Chicago.) SACKUR.

C. Harries, *Über einige Vorlesungsexperimente mit Ozon.* **Absorbierbarkeit des Ozons durch Terpentinöl.** (Vgl. LADENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 631; C. **1901**. I. 812.) Man füllt einen ca. 30 cm hohen Schüttelzylinder durch Luftverdrängung mit Ozon und weist das Ozon nach dem Öffnen des Stopfens mittels Jodkaliumstärkepapier nach. Darauf gießt man schnell ca. 50 ccm Terpentinöl hinein und schüttelt gut durch. Ein nunmehr eingeführter Streifen von Jodkaliumstärkepapier wird nicht verändert. Das Ozon ist vom Terpentinöl absorbiert, und man kann durch Eintauchen von KJ-Stärkepapier in die Lsg. zeigen, daß letzteres die oxydierenden Eigenschaften durch „Ozonid"-Bildung übernommen hat. — **Entzündbarkeit des Terpentinöles durch Ozon.** Diese läßt sich bequemer als durch den Vers. von LANDOLT in folgender Weise zeigen. Man füllt einen hohen und breiten Zylinder durch Luftverdrängung mit Ozon, gießt Terpentinöl auf einen langen Streifen Filtrierpapier, trocknet den Überschuß des Öles mit Filtrierpapier gut ab u. führt den Streifen schnell in den Zylinder ein. Nach wenigen Sekunden entzündet sich das Terpentinöl mit dunkelrot leuchtender Flamme unter

starker Rußbildung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 42—43. 18/1. 1908. [18/12. 1907.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Anorganische Chemie.

J.-A. Muller, *Über die Acidität der unterschwefligen Säure und ihre Zersetzung.* Vf. weist nach, daß durch Zusatz bestimmter Mengen wss. HCl zu $Na_2S_2O_3$ unterhalb der Abscheidungstemperatur des Schwefels (bei 12,2 u. 13,5°) die beiden Rkk.:

$$Na_2S_2O_3 + HCl = NaHS_2O_3 + NaCl, \quad NaHS_2O_3 + HCl = H_2S_2O_3 + NaCl$$

eintreten, und daß dieselben in verd. Lsg. den gleichen thermischen Effekt veranlassen. Daraus folgt, daß die beiden H-Atome in der unterschwefligen Säure $SO_2<^{OH}_{SH}$ die gleiche Acidität besitzen. Aus Mischungen von HCl mit dieser S. entsteht bei längerer Rk. niemals die theoretische Menge S, wenn das Verhältnis der Komponenten der Gleichung $Na_2S_2O_3 + 2HCl$ entspricht, wohl aber wenn ein Molekül HCl auf 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ wirkt, so daß die Rk. $NaHS_2O_3 = S + NaHSO_3$ vollständig verläuft, während die Zers. der freien S. $H_2S_2O_3$ in H_2SO_3 und S nicht vollständig eintritt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1155—58. 20/12. 1907.) LÖB.

Ph.-A. Guye, *Über die Methode der Grenzdichten und ihre Anwendung auf das Atomgewicht des Stickstoffs.* Vf. zeigt, daß entgegen der Ansicht von D. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 65. 180. 317; C. **1907**. II. 1298. 1299) die Grenzdichten nitrogener Gase, wie NO, N_2O zu umso niedrigeren Atomgewichtswerten für N führen, je höher die kritische Temperatur des Gases ist, daß also ein Mittelwert aus solchen Bestst. wertlos ist. Er zieht die Zahl 14,01 für N, die aus der chemischen Analyse folgt, vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1164—66. [9/12. 1907.*].) LÖB.

F. Haber u. A. Koenig, *Über die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen. Berichtigung.* In dem Referat S. 100 war irrtümlicherweise berichtet worden, daß die Vff. mit kleinem Elektrodenabstand gearbeitet hatten. Die Betrachtung der der Arbeit beigegebenen Figuren lehrt jedoch, daß bei den Verss. die Elektroden den relativ großen Abstand von 6,5—10,5 cm besessen haben. SACKUR.

Alb. Colson, *Über die Nichtexistenz eines gemeinsamen Lösungsmittels für weißen und roten Phosphor.* Im Gegensatz zu den Angaben von SCHROETTER löst sich roter P weder in Terpentinöl, noch in dessen in der Wärme entstehenden Polymerisationsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1167—68. [9/12. 1907.*].) LÖB.

F. W. Aston, *Versuche über einen neuen dunklen Kathodenraum in Wasserstoff und Helium.* Bei Fortsetzung früherer Verss. über die Ausmessung des dunklen Raumes in CROOKESschen Röhren (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 80) beobachtete der Vf. in *Helium*röhren einen neuen, dunklen Raum, dessen Größe niemals mehr als 1 mm betrug, von dem Gasdruck unabhängig u. der Wurzel aus der Stromdichte umgekehrt proportional war. In *Wasserstoff* ist er ebenfalls zu beobachten, aber nur bei großen Stromdichten. Wahrscheinlich stellt dieser dunkle Raum den Abstand dar, den die Kathodenstrahlen durchlaufen müssen, ehe sie die zur Ionisation des Gases notwendige Energie erhalten. Auf diese Weise konnte berechnet werden, daß zur Ionisation eines H-Atoms mindestens eine Energie von $1{,}7 \cdot 10^{-11}$ erg, zur Ionisation eines He-Atoms eine solche von $3{,}4 \cdot 10^{-11}$ erg not-

wendig ist. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 45—49. 9/12. [27/6.*] 1907. University of Birmingham.) SACKUR.

N. Parravano und **M. Fornaini**, *Über die Hydrate des Natriumsulfids.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 521—27. — C. **1908**. I. 5.) ROTH-Cöthen.

Pierre Weiss, *Die Intensität der Sättigungsmagnetisierung des Eisens u. Nickels.* Vf. bestimmt den Grenzwert für weiches und hartes Fe auf rund 2000 Gauss. Bei gewöhnlicher Temperatur beträgt dieser Sättigungswert für Fe 1731, für Ni 497 Gauss mit einem Fehler von 0,5%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1155—57. [9/12. 1907.*].) LÖB.

André Brochet, *Über die Reaktionen des Nickelbades.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1109—12. — C. **1907**. II. 1728.) LÖB.

S. Curie, *Über die Kondensation des Wasserdampfes in Gegenwart der Radiumemanation.* Feuchte Luft gibt in Ggw. von Ra-Emanation Nebel, der leicht bei Beleuchtung mit elektrischem Bogenlicht sichtbar ist, auch schon unterhalb des Sättigungspunktes der Luft mit Wasserdampf. Werden die beiden in den Versuchsballons angebrachten Elektroden auf einige hundert Volt geladen, so verschwindet der Nebel alsbald. Wahrscheinlich findet die Kondensation nicht an den Emanationsmolekülen, sondern an den Partikeln der induzierten Radioaktivität statt, die sich schnell zur Kathode des elektrischen Feldes bewegen und durch diese Abnahme ihrer Menge den Nebel vernichten. Bei Abstellung des elektrischen Feldes bildet der Nebel sich schnell wieder. Die durch Staub veranlaßte Nebelbildung in emanationsfreier Luft verhält sich ganz anders. Die Erscheinung hat nichts mit der Nebelbildung in ionisierten Gasen zu tun, da hier eine Kondensation nur bei Übersättigung der Luft mit Dampf eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1145—47. [9/12. 1907.*].) LÖB.

Schuyler B. Serviss, *Der innere Temperaturgradient von Metallen.* THWING hat gefunden (Physical Review, Oktober 1906), daß die Temperatur im Innern von gewöhnlichen Materialien stets größer ist als an der Oberfläche, und hat diese auffällige Erscheinung durch die spontane Radioaktivität erklärt. Die Vf. unterzieht diese Ergebnisse einer sorfältigen Nachprüfung und kommt zum Ergebnis, daß bei *Blei* u. *Eisen* keine solche innere dauernde Wärmeentw. zu konstatieren ist. Zwei gleiche massive Zylinder aus dem zu untersuchenden Material werden mit ihrer Grundfläche aufeinander gelegt; zwischen beiden befindet sich ein Glimmerring, der mit einer großen Anzahl sehr dünner Thermoelemente umwunden ist, so daß eine sehr genaue Messung eines etwa vorhandenen radialen Temperaturgradienten möglich wäre. Nur unmittelbar an der Oberfläche ist ein deutlicher Temperatursturz wahrzunehmen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 451—66. Dez. [11/11.] 1907. Jefferson. Phys. Lab. HARVARD University.) SACKUR.

Hugo Kühl, *Zur Kenntnis der Zinnsäuren.* Vf. hat das Verhalten verschieden dargestellter Zinnsäuren gegenüber verd. HCl und KOH einerseits u. kons. H_2SO_4 andererseits studiert. I. *Natriumstannat* wird in h. W. gelöst, die klare Lsg. mit verd. H_2SO_4 versetzt zur Abscheidung der Zinnsäure, die mit dest. W. digerierend gewaschen und abgenutscht wird. Verhalten gegen kons. H_2SO_4. Die S. löst sich in kons. H_2SO_4; beim Erhitzen scheidet sich eine gallertartig erscheinende Krystallmasse (Prismen) ab. Die heiß gefällte Säure löst sich nach 10-tägigem Aufbewahren in breiförmigem Zustande nicht mehr völlig in k. kons. H_2SO_4. Es bleibt

ein gallertartiger, nicht krystallinischer Rückstand, der nach Entfernung der H_2SO_4 auch in k. 40%ig. HCl nicht völlig l. ist. Die von dem Rückstand befreite H_2SO_4-Lsg. scheidet beim Erhitzen gallertartige, in kons. HCl nicht völlig l. Zinnsäure ab. — Verhalten gegen HCl. Die h. gefällte Zinnsäure ist nach sofortigem Absaugen in 5%ig. HCl ll.; erhitzt man die so erhaltene Lsg. einige Zeit zum Sieden und läßt dann 10 Tage stehen, so ist nur durch längeres Erhitzen mit 5%ig. HCl Lsg. zu erzielen.

II. Natriumstannat wird unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit der zur Abscheidung der Zinnsäure genügenden Menge k. H_2SO_4 versetzt. Verhalten gegen kons. H_2SO_4. Die S. löst sich glatt in kons. H_2SO_4 und läßt sich fast vollkommen ohne Ausscheidungen abrauchen. Beim Aufbewahren im breiförmigen Zustande nimmt die Löslichkeit der Zinnsäure in kons. H_2SO_4 wesentlich ab. — Verhalten gegen HCl. Die Zinnsäure wird in frischem Zustande von 2%ig. k. HCl gut gelöst. Setzt man einer K-Stannatlsg. vorsichtig HCl zu, so scheidet sich Zinnsäure ab, die aber bis zur amphoteren Rk. wieder in Lsg. geht; 1 Tropfen 10%ig. HCl genügt dann, um Zinndioxyd abzuscheiden. Erhitzt man eine K-Stannatlsg. 10 Min. lang zum Sieden und läßt 12 Tage stehen, so wird die Löslichkeit der abgeschiedenen Zinnsäure wesentlich beeinträchtigt, während eine sofort abgeschiedene Zinnsäure sich in 2%ig. HCl, bezw. 2% KOH leicht löst. (Pharmaz. Ztg. **53**. 49. 15/1.) VOLLAND.

Arrigo Manzucchelli, *Über einige komplexe Salze des Titanperoxyds.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 545—58. — C. **1907**. II. 1394. 1484.) ROTH-Cöthen.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die vergleichsweise Flüchtigkeit in gewissen Gruppen gemischter Kohlenstoffverbindungen.* Es ergibt sich, daß der Kp. gemischter Äthylenverbb. nur manchmal das arithmetische Mittel der Kpp. der entsprechenden einfachen Verbb. ist. I. Dies trifft zu für Mischverbb., die Gruppen oder Radikale verschiedener Funktion aber vollständiger Äquivalenz, wie die Halogene Cl, Br, J, ferner die Gruppen $O \cdot CO \cdot C_nH_{2n+1}$, sowie OC_nH_{2n+1} enthalten, oder Gruppen, zwischen denen zwar in Wirklichkeit keine eigentliche Funktionsäquivalenz herrscht, die aber in der molekularen Assoziation übereinstimmen, wie z. B. Br und OC_2H_5 oder Cl u. OC_2H_5: $ClCH_2 \cdot CH_2Cl$, Kp. 84°; $BrCH_2 \cdot CH_2Br$, Kp. 132°; $ClCH_2 \cdot CH_2Br$, Kp. 108°; $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$, Kp. 186°; $C_2H_4(C_3H_5O_2)_2$, Kp. 210°; $C_2H_4(C_2H_3O_2)(C_3H_5O_2)$, Kp. 198°; $C_2H_4(C_4H_7O_2)_2$, Kp. 240°; $C_2H_4(C_2H_3O_2)(C_4H_7O_2)$, Kp. 222°; $C_2H_4(C_4H_7O_2\,iso)_2$, Kp. 227°; $C_2H_4(C_4H_7O_2\,n.)(C_4H_7O_2\,iso)$, Kp. 235°; $C_2H_4(OCH_3)_2$, Kp. 83°; $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, Kp. 123; $C_2H_4(OCH_3)(OC_2H_5)$, Kp. 100—101°; $C_2H_4(Br)(OC_2H_5)$, Kp. 127—128°; $C_2H_4(Cl)(OC_2H_5)$, Kp. 107—108°. — II. Der Kp. der Mischverb. liegt höher als der mittlere Kp. der einfachen Verbb., 1. wenn eine kombinative Wrkg. zwischen den verschiedenen Gruppen besteht, wie zwischen $-NH_2$ und $-OH$: $C_2H_4(OH)_2$, Kp. 196°; $C_2H_4(NH_2)_2$, Kp. 116°; $C_2H_4(OH)(NH_2)$, Kp. 171°, 2. wenn das eine der wirksamen Radikale einen höheren Assoziationskoeffizient besitzt als das andere: $C_2H_4Cl_2$, Kp. 84°; $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$, Kp. 186°; $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot (C_2H_3O_2)$, Kp. 145—146°. — III. Der Kp. der Mischverb. liegt niedriger als der mittlere Kp. der einfachen Verbb., wenn an Stelle einer Gruppe wie —OH, eine Gruppe mit viel geringerem Assoziationskoeffizient wie Br oder OC_2H_5 tritt: $CH_2OH \cdot CH_2Br$, Kp. 150° statt des arithmetischen Mittels 164°. $CH_2OH \cdot CH_2(OC_2H_5)$, Kp. 134—135° statt 159,5°. $CH_2NH_2 \cdot CH_2(OC_2H_5)$, Kp. 108—109° statt 120°.

Vf. bespricht dann noch die Kp.-Eigentümlichkeiten der Verb. $C_2H_4Cl_2$, wenn

das Cl sukzessive durch Br ersetzt wird, und der Verb. $C_3H_4(OH)_2$, wenn die OH-Gruppe erst durch $-NH_2$, dann durch Br ersetzt wird. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 842—55. Dez. [12/10.*] 1907.) LEIMBACH.

Walther Löb, *Die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf feuchtes Methan.* Bei der Zers. des feuchten Methans in der früher (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 284; C. **1906**. I. 1556) beschriebenen Anordnung entsteht ein fester, weißer Körper von der Zus. $(C_9H_{15}O)_x$ und ein Gemisch von höheren Fettsäuren, die wahrscheinlich durch Kondensationen des Methans im Zusammenhang mit seiner Wrkg. auf W. entstehen:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2; \quad CO + H_2O = HCOOH;$$
$$HCOOH + (CH_2 : CH_2)_x = CH_3(CH_2)_{x-1}COOH.$$

Der Eintritt der Kondensationen des Methans unter H-Abspaltung geht aus den Gasanalysen hervor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 87—90. 18/1. 2/1.].) LÖB.

Arthur Michael und **Harold Hibbert**, *Die Ammoniakreaktion zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten.* (2. Mitteilung.) (Vgl. S. 230.) Vff. haben das Verhalten folgender Verbb. gegen Ammoniak untersucht: *Enoldiacetbernsteinsäureester* (Gemisch der zwei Enolformen), es wird nach ganz kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus Lg. als Keton gefällt und zwar werden nach dem Durchleiten eines ziemlich schnellen Stromes von trocknem Ammoniak Nädelchen vom F. 80—84°, bei Anwendung von nur 3 Bläschen etwas langsamer ausfallende, weiße Nadeln, F. 76—78°, erhalten. Nach KNORR (LIEBIGS Ann. **306**. 380; C. **99**. II. 26) schmelzen die γ- und β-Ketoderivate bei 74°, resp. 89—90°, Gemische von beiden zwischen 68 und 88°. Daß keine Ausfällung der Ketone in Ä. stattfindet (KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3490; C. **1904**. II. 1288), hängt wohl von ihrer viel größeren Löslichkeit in Äther als in Ligroin ab. — *Enoltribenzoylmethan*, nach CLAISEN (LIEBIGS Ann. **291**. 92) dargestellt, aus Aceton umkrystallisiert vollständig l. in 10%ig. Carbonatlsg. Es wird aus Chlf. durch Ammoniak als Gemisch von Enolsalz und Keton gefällt. Wurde in die gesättigte Chlf.-Lsg. des Enols bei —5° ein langsamer Strom Ammoniakgas geleitet, fiel fast sofort ein gelber Nd. aus, ebenso in Bzl. unter Eiskühlung; das mit Essigsäure versetzte Prod. hinterließ einen weißen, nur teilweise in Natriumcarbonatlsg. l. Rückstand. Wurden in eine Chlf.-Lsg. 3 Bläschen Ammoniakgas eingeleitet, so hatte sich nach 2—3 Stdn. eine bedeutende, in Natriumcarbonat unl. Fällung ausgeschieden. — *Ketodibenzoylacetylmethan* wurde bei Einleiten eines ziemlich schnellen Ammoniakstromes in eine Äthylbromidlsg. bei —5° als Ammoniumsalz des Enols gefällt; das Prod. entwickelte mit KOH reichliche Ammoniakdämpfe und der durch Zers. mit Essigsäure gewonnene Rückstand löste sich sofort vollständig in Natriumcarbonat.

Diese und die früheren Ergebnisse zeigen im Gegensatz zu HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3804; C. **1907**. II. 1783), daß die Ammoniakreaktion auch im Falle der Existenz zweier gesonderter Formen unzuverlässige Resultate liefert. — Im Gegensatz zur Ammoniakreaktion lassen sich die beiden Desmotrope, wenn sie in W. wl. sind, durch wss. Ammoniak bisweilen fast quantitativ trennen, denn während die Enole sofort unter B. der Enolsalze aufgelöst werden, bleiben die Ketone längere Zeit unverändert. In dieser Weise unterscheiden sich z. B. die beiden Formen des Tribenzoylmethans und Dibenzoylacetylmethans. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4916—18. 28/12. [9/12.] 1907.) BUSCH.

C. Neuberg und **E. Rosenberg**, *Über die bei der Eiweißfäulnis auftretenden*

Fettsäuren, sowie über die optisch-aktive Valeriansäure und Capronsäure. (Biochem. Ztschr. 7. 178—90. — C. 1907. II. 265.) RONA.

C. Neuberg u. E. Rosenberg, *Verwandlung von optisch-inaktivem Triolein in ein optisch-aktives Glycerid und eine optisch-aktive Säure.* In früheren Mitteilungen ist gezeigt worden, daß aus inaktiven Fetten durch Vorgänge wie langsame Oxydation etc. und asymmetrische Spaltung mittels Fermente optisch-aktive Fettsäuren entstehen können. Auch das vereinzelte Vorkommen optisch-aktiver höherer Fettsäuren in der Pflanze, bezw. im Tierkörper könnte man auf einen ähnlichen Bildungsmodus zurückführen. — Zur experimentellen Prüfung des Problems gingen Vff. von dem vollständig bromierten synthetischen Triolein aus, indem 20 g von diesem Prod. in 200 ccm wasserfreiem Chlf. gel. und unter Kühlung mit 3,6 ccm Br (6 Atome) in 100 ccm Chlf. gelöst tropfenweise versetzt wurden. Das nach Abdunsten des Chlf. hinterbliebene schwach gelb gefärbte Öl (im wesentlichen aus Dibromstearinsäuretriglycerid bestehend) wurde zwecks asymm. Verseifung mit dem fettspaltenden Ferment des Ricinussamens versetzt (4 ccm Öl mit 1,5 g Ferment und 2 ccm $MnSO_4$-Lsg. im Brutschrank eine Woche aufbewahrt), dann das Reaktionsprodukt, das stark sauer war mit 50 ccm Aceton versetzt, mit alkoh. *NaOH* neutralisiert, das sich hierbei ausscheidende Salz abfiltriert, das nach dem Verdunsten der Mutterlauge hinterbleibende Öl im Ä. gel. und mehrfach mit W. und etwas Sodalsg. ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des getrockneten Ä.-Auszuges hinterbleibendes schwach gelbes Öl ist in äth. Lsg. rechtsdrehend; desgleichen ist die wss. Lsg. des Salzes rechtsdrehend. Demnach entstand durch asymm. Spaltung des inaktiven Dibromstearinsäurediglycerids eine rechtsdrehende Dibromstearinsäure (Oleinsäuredibromid) und ein ebenfalls rechtsdrehendes (α_D = +9,09°) Glycerid. (Biochem. Ztschr. 7. 191—98. 6/12. [12/9.] 1907. Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.) RONA.

R. Lespieau, *Synthese der racemischen Erythronsäure und des i-Erythrits.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 457; 1907. I. 943.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des *Lactons* $\overline{CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O}$ löst man 33 g trockne Soda (nicht mehr!) in wenig W., versetzt die Lsg. nach und nach mit 100 g β,γ-Dichlorbuttersäure, erhitzt gelinde, schüttelt nach beendigter Rk. die obere Schicht mit Ä. aus, vereinigt den äth. Auszug mit der unteren Schicht, verjagt den Ä. und fängt das bei 20 mm Druck vor 115° Übergehende auf. Die Umwandlung dieses Butenolids in das *rac. Erythronsäurelacton* (l. c. Erythrinsäurelacton genannt) führt man zweckmäßig in der Weise aus, daß man 6 g des ersteren in einem Gemisch von 240 g Aceton und 200 g W. löst und in die auf −5° abgekühlte Lsg. unter Einleiten eines mit Aceton gesättigten Luftstromes langsam eine Lsg. von 13,5 g Bariumpermanganat in 400 g W. einträgt. Klinorhombische, etwas zerfließliche Krystalle, 1,6886 : 1 : 1,1394, γ = 92° 53′ (WYROUBOW), F. 90,5—91,5°, scheint unter 20 mm Druck nicht ohne Zers. zu sd., l. in W., A., Aceton, Eg., unl. in Ä. — *Hydrasid* des rac. Erythronsäurelactons, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, Krystalle aus Essigester, F. 145—146°. — Das Brucinsalz vom F. 210° unter Zers. und dem $[\alpha]_D$ = −33° 8′ dürfte das Salz der *rac. Erythronsäure*, dasjenige vom $[\alpha]_D$ = −23° das Salz der *d-Erythronsäure* sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1112—20. 5/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

Franz Felix Werner, *Das Verhalten von Brechweinstein gegenüber Eisen- und Aluminiumverbindungen.* Während $FeCl_3$-Lsg. mit Weinsteinsäure (K- oder Na-Tartrat) erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen einen rehfarbigen Nd. liefert, entsteht bei

Zusatz von *FeCl₃-Leg.* zu kalter Brechweinsteinlsg. sofort ein von dem ersteren vollkommen verschiedener eigelber Nd. der Formel $\left(\begin{matrix}CH\cdot OH\cdot COO\\ |\\ CH\cdot OH\cdot COOSbO\cdot {}^1/_2H_2O\end{matrix}\right)_3Fe$.

Auch mit Al-Verbb. (z. B. *$AlCl_3$*) gibt Brechweinstein in der Kälte einen weißen Nd. im Gegensatz zu anderen Salzen der Weinsteinsäure, z. B. Seignettesalz, die mit Al-Verbb. in der Kälte nicht reagieren. Ferner entsteht ein weißer Nd. auf Zusatz von phosphoriger S. — Vf. schlägt vor, das Verhalten des Brechweinsteins gegen andere Ionen, Kationen und Anionen zu studieren. (Pharmaz. Ztg. **53**. 49. 15/1.) VOLLAND.

Otto Diels u. Paul Blumberg, *Über das Kohlensuboxyd.* (III. Mitteilung.) (Vgl. DIELS, MEYERHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 358; C. **1907**. I. 631.) Für das Kohlensuboxyd ist von DIELS die symm. Formel OC:C:CO, u. von MICHAEL die nebenstehende Lactonformel aufgestellt worden. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln war durch Ermittlung der Molrefraktion und -dispersion zu erwarten. Für die symm. Formel berechnet sich M_D = 15,49 u. $\gamma-\alpha$ = 0,749 [$\gamma-\alpha$ ist die Moldispersion für die rote (α) und blaue (γ) Wasserstofflinie] u. für die Lactonformel M = 13,57 u. $\gamma-\alpha$ = 0,435. Da nach BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1157; C **1907**. I. 1178) in ungesättigten, heterocyclischen Ringsystemen eine sehr merkbare Depression der Refraktions- und Dispersionswerte beobachtet wird, so müßten für eine heterocyclische Verb. nach der Lactonformel die Werte kleiner als 13,57, bezw. 0,435 sein. Die von den Vff. ermittelten Werte sind für die Molrefraktion 16,6 (Mittel) und für die Moldispersion aus zwei Versuchsreihen 0,736, 0,739 und 0,862. Daraus folgt die Unhaltbarkeit der MICHAELschen Lactonformel und mit großer Wahrscheinlichkeit die Richtigkeit der DIELSschen Formel OC:C:CO. — Die Molrefraktion des Kohlensuboxyds überschreitet den theoretischen Wert nicht unerheblich, das gleiche ist der Fall bei einem der für die Moldispersion ermittelten Werte (0,862). Die Vff. sehen die Zahl 16,6 als Refraktionswert M_D für einen zuverlässigen Näherungswert an und halten, da bei einer „Exaltation" der Molrefraktion auch eine solche der Dispersion stattfindet, den höchsten Dispersionswert für den wahrscheinlichsten.

Zur *Darst. des Kohlensuboxyds* wird getrocknete Malonsäure mit ausgeglühtem Seesand gemischt, nochmals getrocknet und in einer Pulverflasche mit P_2O_5 geschüttelt. Das Gemisch wird möglichst schnell in einen Destillierkolben geschüttet, und dieser mit einem, mit geglühtem Kalk beschickten Trockenturm verbunden. Im übrigen wird, wie früher angegeben, verfahren. Durch die Zwischenschaltung des CaO-Turmes wird ein von CO_2 und Essigsäure freies Präparat gewonnen und dadurch einerseits die Ausbeute erhöht, andererseits ein Kohlensuboxyd erhalten, das beständiger ist als die nach früheren Verff. dargestellten Präparate. — D^0. 1,1137; D^{-12}. 1,135; D^{-18}. 1,116. I. $n_\alpha{}^0$ = 1,45, $n_D{}^0$ = 1,45384, $n_\gamma{}^0$ = 1,47354; M_D = 16,52; $\gamma-\alpha$ = 0,736. II. $n_\alpha{}^0$ = 1,44835, $n_D{}^0$ = 1,45234, $n_\gamma{}^0$ = 1,47192; M_D = 16,48, $\gamma-\alpha$ = 0,739. III. $n_\alpha{}^0$ = 1,45631, $n_\gamma{}^0$ = 1,48309; $\gamma-\alpha$ = 0,862. IV. $n_D{}^{-12}$ = 1,46757; M_D = 16,64. V. $n_D{}^{-18}$ = 1,45962, M_D = 16,69. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 82—86. 18/1. [7/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Temistocle Jona, *Einwirkung von Schwefelsäure auf das Calciumcyanamid.* Nach EGIDIO u. GINO POLLACCI (Staz. sperim. agrar. ital. **40**. 580; C. **1907**. II. 2072) wird *Calciumcyanamid* durch Behandlung mit H_2SO_4 in eine beständigere u. besser verwendbare Form übergeführt. Vf. weist nun nach, daß dabei neben etwas Ammoniumsulfat *Dicyandiamidinsulfat*, $(C_2H_6ON_4)_2H_2SO_4$, $2H_2O$, entsteht. — Zu 66°ig.

H_2SO_4, verd. mit dem gleichen Volumen W., fügt man allmählich unter gutem Mischen Calciumcyanamid, wobei eine sehr lebhafte Rk. unter Gasentw. eintritt. Die beim Abkühlen erhärtende M. wird mit W. von 80—90° behandelt u. die wss. Lsg. eingeengt, wobei sich zuerst $CaSO_4$, dann noch durch diesen u. durch $(NH_4)_2SO_4$ verunreinigte Krystalle von Dicyandiamidinsulfat, $(C_2H_5ON_4)_2H_2SO_4$, $2H_2O$, abschieden. Krystalle (aus A.), bei 193—195° erweichend, l. in W. u. in verd. SS., unl. in Ä., das Krystallwasser bei 110° im MITSCHERLICHschen Rohr verlierend. Geht in wss. Lsg. durch $BaCl_2$ in das entsprechende *Chlorid* $C_4H_{12}O_2N_8$, $2HCl$, H_2O, Krystalle (aus A.), ebenfalls ohne F., bei 172—174° erweichend, ll. in A., Methyl- und Amylalkohol, fast unl. in Ä., Bzl., Lg., über. Die beschriebenen Verbb. entsprechen den Angaben von HAAG (LIEBIGs Ann. **122**. 25); zu ihrer Identifizierung wurde noch die von diesem dargestellte *Cu-Verb.* $Cu(C_2H_5ON_4)_2$, Krystalle, aus dem Chlorid in wss. Lsg. durch wenige Tropfen NaOH u. $CuSO_4$-Lsg. bereitet. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 558—62. 31/12. [20/10.] 1907. Pavia. Chem. pharmazeut. u. toxikol. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. M. Crafts, *Über die Katalyse der Sulfosäuren (acides sulfoconjugués).* Das Gesetz, wonach die Wirksamkeit bei der Katalyse proportional ist der Anzahl der in der Lsg. befindlichen Ionen des Katalysators, gilt nur für sehr verd. Lsgg., und der Vf. zeigt, daß es für kons. Lsgg. ungeheuer weit von den Beobachtungen abweicht. Im Verfolg eines neuen Grundgedankens wird der Vf. eine neue Hypothese für die Katalyse vorschlagen. Er hat die *Hydrolyse der Sulfosäuren* mittels starker SS., HCl, HBr und H_2SO_4 studiert; diese steigt in einer geometrischen Reihe, wenn die Konzentration des Katalysators in arithmetischer Reihe wächst. — Er erhitzte die Substanzen in zugeschmolzenen Röhren während einer gemessenen Zeit auf 80—90—100° mit starken SS. von wechselnder Konzentration und bestimmte die freigewordene Schwefelsäure. Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich nach $\log K = [C + C_1 + \text{nat. log } (C + C_1)]\ \alpha + \beta$ berechnen, worin C Grammmoleküle der starken S. und C_1 Grammoleküle Sulfosäure, beides in 1 l Lsg., bedeutet. Die Tabellen geben Zahlen für *p-Xylolsulfosäure* + HCl, *p-Toluolsulfosäure* + HCl, *m-Xylolsulfosäure(1,2,4)* + HCl, *Mesitylensulfosäure* + HCl, *Pseudocumolsulfosäure* + HCl, *1,2,3-Trichlorbenzolsulfosäure* + HCl, *symm. Tribrombenzolsulfosäure* + HCl, *β-Naphthalinsulfosäure* + HCl, *m-Xylolsulfosäure* + HBr, *p-Xylolsulfosäure* + HBr, *Mesitylensulfosäure* + HBr, *Pseudocumolsulfosäure* + HBr, *Mesitylensulfosäure* + HJ, *p-Xylolsulfosäure* + H_2SO_4, *Mesitylensulfosäure* + H_2SO_4, *Pseudocumolsulfosäure* + H_2SO_4, *symm. Tribrombenzolsulfosäure* + H_2SO_4.

Enthalten die Sulfosäuren nicht die NH_2-Gruppe, so zeigt sich eine frappante Regelmäßigkeit im Gang der Beobachtungen. Die Kurve der Konstanten der Hydrolysierungsgeschwindigkeit in Ggw. von HCl ist für alle geprüften Substanzen die gleiche ($\alpha = 255$), mit Ausnahme der Derivate des Mesitylens, welche einen höheren Wert für α geben (325), aber die Kurve ist den vorhergehenden sehr ähnlich. Man kann sagen, daß die *katalytische Wrkg.* eines Moleküls einer S. der Reihe *Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelsäure* ähnlich ist, und wenn man die Konzentration eines Moleküls von 1 bis 13 vergrößert, läßt sich das damit verbundene Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen, indem man die zur niedrigen Konzentration gehörige Geschwindigkeitskonstante multipliziert mit einem Faktor, der zwischen 1,86 und 4,76 liegt und sich leicht berechnen läßt für jeden Körper und jeden Konzentrationsgrad. — Die Hydrolyse steigt viel rascher, wenn man CH_3-Gruppen in das Bzl. einführt; die o- und p-Stellung zur SO_3H-Gruppe begünstigen die Wrkg., die m-Stellung übt wenig Einfluß. Die Substitution von CH_3 durch NH_2 verzögert die Hydrolysierungsgeschwindigkeit beträchtlich; überhaupt hat die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Konzentration, die bei

allen NH_2-freien Derivaten des Bzl. festgelegt worden ist, keine Ähnlichkeit mit den Kurven bei den NH_2-haltigen Derivaten. Die Tabellen gestatten auch, Beziehungen aufzustellen zwischen der Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren HCl, HBr, HJ und H_2SO_4.

Die aus diesen Tatsachen zu ziehenden theoretischen Schlußfolgerungen über die Hydrolyse der Sulfosäuren sind die folgenden: Für Lsgg., welche mehr als 1 Grammolekül im l enthalten, gilt das allgemein angenommene Gesetz, daß die katalysierende Wrkg. den in der Lsg. in Freiheit befindlichen Ionen proportional ist, nicht mehr, insbesondere bei starken Konzentrationen (5—10 Molekülen). Die gewöhnliche Dissoziation einer Sulfosäure läßt die Ionen $C_6H_5SO_3 : \overset{+}{H}$ entstehen; es ist nicht einzusehen, wie diese Gruppen sich mit W. vereinigen sollten, um $C_6H_6 + H_2SO_4$ zu liefern. Dagegen kann man die Hydrolyse der Sulfosäuren (und vielleicht anderer Körper) darstellen nach einer sekundären *Dissoziation* in $\overset{+}{C_6H_5} : \overset{-}{SO_3H}$ und die Hydrolysierungsgeschwindigkeit zur Menge dieser Ionen in Beziehung setzen, welche mit W. leicht KW-stoffe und H_2SO_4 bilden können.

Vf. hat den Kern substituiert teils mit CH_3, teils mit Br, um den Charakter der C_6H_5-Gruppe einerseits den elektropositiven Elementen anzunähern, andererseits dem Phosphor; die dafür günstigsten Verbb. sind die *Mesitylensulfosäure* und die symm. *Tribrombensolsulfosäure*. Bei 140° in Ggw. von HCl wird bei gleicher Konzentration erstere S. 14000 mal schneller hydrolysiert als die zweite, was zeigt, daß die Gruppe SO_3H sich viel leichter von einer elektropositiven Gruppe $C_6H_2(CH_3)_3$ als von einer elektronegativen Gruppe $C_6H_2Br_3$ abtrennt, was eher eine Ionendissoziation, wie diejenige des KCl, als eine solche wie die Trennung von PCl_5 in PCl_3 und Cl_2 vermuten läßt.

Bei NH_2-haltigen Sulfosäuren ist das Anwachsen der Geschwindigkeit mit der Konzentration eines Katalysators schwach oder negativ und ohne einfache Beziehung. Man kann diese Eigentümlichkeit vielleicht so erklären, daß man annimmt, daß die Dissoziation gehemmt ist durch die Vereinigung der Ionen $C_6H_4NH_2$ mit den in der Lsg. vorhandenen SS.

Von anderen Verbindungsklassen hat Vf. nur die *Saccharose* zur Rk. mit sehr konz. SS. geeignet gefunden. Nur bei 0°, und wenn man die HCl vorher auf —20° abkühlt, kann man die *Inversion* in Ggw. einer S. von der Konzentration 5 oder 6 vollziehen; es bilden sich unter diesen Bedingungen sehr wenig sekundäre Prodd., und die Beziehung zwischen der Konzentration der HCl und der Geschwindigkeit der Inversionskonstante gibt eine Gleichung derselben Art wie für die Sulfosäuren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 917—29. 20/8.—5/9. 1907.) BLOCH.

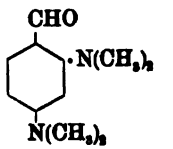
M. Barberio, *Bearbeitung von Mono- u. Dinitrosoresorcin und von Resorubrin.* Bei einer Wiederholung der Verss. von FITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 631) erhielt Vf. beide Nitrosoresorcine, als er eine Lsg. von 5 g $NaNO_2$ in 50 g W. mit einer solchen von 25 g Resorcin in 400 g W. mischte, auf 0° nach 1—2 Stunden abkühlte, 44 g HCl, D. 1,125, hinzufügte und filtrierte. Unter diesen Bedingungen erhielt Vf.: a) *Dinitrosoresorcin*, $C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$, Krystalle (aus Essigsäure), bei 100° sich bräunend und bei 115° sich entzündend. b) *Mononitrosoresorcin*, $C_6H_2NO(OH)_2 + H_2O$, lange, gelbgrüne Nadeln, bei 80—100° dunkler sich färbend, bei 130° sich bräunend und 134° verbrennend, unl. in k., l. in w. W. unter teilweiser Zers., ll. in Alkalien und Carbonaten, sl. in A., Aceton, Glycerin, wl. in Ä., unl. in CS_2 u. Bzn. Verliert, im Gegensatz zu dem offenbar isomeren Mononitrosoresorcin von FÈVRE (Bull. Soc. Chim. Paris 39. 585) — vgl. über dessen Konstitution HENRICH (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1903. II. [1. Hälfte] 84; C.

1904. II. 1539) — das Krystallwasser beim Erhitzen auf 100° in 2 Stunden, aber langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur, gibt ferner mit $FeSO_4$-Lsg. eine gegen Essigsäure beständige, aber von H_2SO_4 veränderte Grünfärbung und bildet ein amorphes, rotes Ag-Salz. — Aus den Mutterlaugen des Mononitrosoresorcins schied sich beim mehrtägigen Stehen eine lakmoidartige M. ab, die gereinigt eine dunkelgrüne, amorphe Substanz darstellt, l. in A. und Aceton, weniger l. in W. und Ä., fast unl. in Chlf. und Bzn., unl. in CS_2; verhält sich wie ein Indicator. So ist die dunkelgelbrote Lsg. in 50%ig. A. bei 1 : 2000 noch ein ebenso scharfer Indicator wie Methylorange und Kongorot; die alkoh. Lsg. nimmt in wss. neutraler Lsg. eine violette Färbung an, die bei Ggw. von Spuren von Alkali blau und bei Spuren von SS. gelb wird. Beide Farbenübergänge sind deutlich; in Ggw. ammoniakalischer Salze nimmt die Empfindlichkeit etwas ab. Vf. nennt diesen neuen *Indicator Resorubrin* und weist auf die Unterschiede desselben von anderen ähnlichen Resorcinderivaten hin, insbesondere von Lakmoid von TRAUB u. HOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2615), sowie von Diazoresorcin von WESELSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**. 613), mit denen es kaum identisch sein dürfte. Jedenfalls bedarf es noch weiterer vergleichender Verss., um die Natur dieses verhältnismäßig ziemlich rein erhaltenen Resorubrins aufzuklären. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 577—85. 31/12. [Okt.] 1907. Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Einige Bemerkungen über die Aldehyde.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 538–45. — C. **1907**. II. 1238.) ROTH-Cöthen.

Franz Sachs und **Ernst Appenzeller**, *Über den Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd.* (*IV. Mitteilung über o,p-substituierte Benzaldehyde.*) Polyaminobenzaldehyde sind bisher nicht bekannt. Die von SACHS und KEMPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2704; C. **1902**. II. 636) durch Reduktion des 2,4-Dinitrobenzaldehyd mittels Schwefelammonium dargestellte Verbindung $C_7H_8ON_2$, die ihrer Zus. und Molekulargröße nach hierher zu gehören scheint, ist vermutlich ein inneres Aldehydammoniak. Um eine derartige innere Kondensation zu verhindern, wurde der Vers. gemacht, einen Diaminobenzaldehyd darzustellen, dessen sämtliche Aminowasserstoffe substituiert waren. In Analogie zur Darst. des Dimethylaminobenzaldehyd aus Dimethylanilin dient zur Gewinnung eines in 2- und 4-Stellung substituierten Aldehyds das *Tetramethyl-m-phenylendiamin* als Ausgangsmaterial. Von den zur Einführung der CHO-Gruppe in alkylierte Amine bisher benutzten Verff. haben das von ULLMANN u. FREY (Erhitzen von Dimethylanilin mit Formaldehyd u. p-Nitrosodimethylanilin in Ggw. von HCl) u. das von GEIGY (Dimethylanilin, Formaldehyd u. ein aromatisches Hydroxylamin oder dessen Sulfosäure) versagt. Nach DRP. 108 026 wird der Dimethylaminobenzaldehyd durch Kondensation von Dimethylanilin mit Alloxan erhalten, indem zunächst ein Additionsprod. (I.) entsteht, das dann durch konz. H_2SO_4 bei ca. 150° den Aldehyd liefert. Das analoge Verf. führt beim Tetramethyl-m-phenylendiamin zu dem *Tetramethyldiaminobenzaldehyd* (II.). Die Ausbeute

I.

II. 

ist jedoch hierbei wenig befriedigend. Reichlicher erhält man den Aldehyd, wenn man die Base zunächst mit Chloralhydrat oder Chloralanhydrid zum *Tetramethyl-2,4-diaminophenyloxytrichloräthan*, $[(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$, kondensiert, u. dieses

durch Alkalien spaltet. Der Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd entspricht in seinen Rkk. dem Dimethylaminobenzaldehyd, gibt mit Phloroglucin eine charakteristische Rk., läßt sich mit Diazolsg. zu Azofarbstoffen kuppeln und setzt sich mit Organomagnesiumverbb. in der von SACHS und WEIGERT (S. 33) für die Monoaminoverb. beschriebenen Weise um.

Beim Erwärmen einer wss. Lsg. von Alloxan mit Tetramethyl-m-phenylendiamin wird das *Alloxanyltetramethyl-m-phenylendiamin*, $C_{14}H_{16}O_4N_4$ (Formel entsprechend I.), erhalten; blaustichige Krystallflitter, aus stark verd. A., färbt sich von 180° an dunkler, erweicht bei ca. 205° u. sers. sich bei 223°, ohne zu schm., wl. in h. A., etwas reichlicher in sd. W., sonst swl. oder unl. — Die Alloxanverb. gibt beim Eintragen in H_2SO_4 (D. 1,8) von 155° und Fällen der Lsg. mit Eiswasser den *Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd* (II.) in 10% Ausbeute. — Zur Darst. des Aldehyds aus dem Tetramethylphenylendiamin und Chloral läßt man zweckmäßig die beiden Komponenten mehrere Tage zunächst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur und schließlich bei ca. 40° aufeinander einwirken und trägt das hierbei erhaltene Kondensationsprod. in sd. Natronlauge ein, wobei es in Chlf. u. den Aldehyd (II.) gespalten wird. Dieser ist eine gelbliche, weiße Krystallmasse vom F. 8°, sd. bei 203° unter 14 mm Druck; ist fast unl. in W., sonst ll.; besitzt einen harzigen Geruch und einen beissenden Geschmack; färbt sich an der Luft gelb und verharzt. Er wird beim Kochen mit Natronlauge nicht verändert und l. sich in SS. unter B. von ll. Salzen. Er reduziert FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg., gibt mit konz. Natriumbisulfitlsg. ein grauweißes Additionsprod. (F. 105°), das sich beim Erwärmen mit W., NaOH oder Alkalien unter Rückbildung des Aldehyds spaltet, reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin und liefert in essigsaurer Lsg. mit Anilin, p-Toluidin oder β-Naphthylamin unter B. der entsprechenden Benzalverb. gelbe bis gelbrote Lsg. Mit Chloranil in A. entsteht eine rotviolette Lsg., die bei schwachem Erwärmen fast blau wird und sich auf Zusatz von verd. HCl schwarzgrün färbt. Durch konz., alkoh. NH_3 wird der Aldehyd nicht verändert. — $C_{11}H_{16}ON_2 \cdot HgCl_2$. Gelbgrüne, tafelförmige Schuppen oder Nadeln, F. 197° unter Zers., ll. in h. W. — Pikrat, $C_{11}H_{16}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus h. W., F. 161—162° nach vorherigem Sintern, wl. in W., A. und Methylalkohol, fast unl. in Ä. u. PAe. — *Semicarbason*, $C_{11}H_{16}N_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 215°; wl. in W.; unl. in Ä. und Lg. — Das aus dem Aldehyd und Hydrazin in sd. A. erhaltene *Tetramethyldiaminobenzalhydrazon*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : N \cdot NH_2$, wird aus A. in gelben Krystallen vom F. 212° erhalten; fast unl. in W., Ä., Lg., sonst ll.; wird beim Erwärmen mit SS. in seine Komponenten gespalten.

Benzalkondensationen des Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyds. Der Aldehyd gibt mit cyanessigsaurem Äthyl in sd. A. in Ggw. von wss. Sodalsg. den *Tetramethyl-m-diaminobenzalcyanessigsäureäthylester*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; gelbe Krystalle aus A., F. 110—112°, unl. in W., Ä., PAe., sl. in A., Aceton, Essigester. — Aus dem Aldehyd und Acetophenon in sd. Methylalkohol wird in Ggw. von NaOH das ölige *Tetramethyl-2,4-diaminobenzalacetophenon*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, erhalten. — Pikrat, $C_{25}H_{25}O_8N_5$. Orangefarbene Nadeln aus A., F. 163° nach vorherigem Sintern, wl. in k. W., l. in A., swl. in Bzl.; unl. in Ä. u. Lg. — Das *Tetramethyldiaminobenzalmalonitril*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : C(CN)_2$, wird aus dem Aldehyd und Malonitril in A. in Ggw. von Piperidin gewonnen; orangegelbe Nadeln aus A., F. 166°; kaum l. in W., swl. in Ä. u. Lg., sonst ll. — Aus dem Aldehyd wird durch p-Nitrobenzylcyanid in A. in Ggw. von NaOH das *Tetramethyl-2,4-diaminobenzal-p-nitrobenzylcyanid*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, dargestellt; rote Nadeln; F. 170°; ll. in Chlf., Aceton, Bzl., l. in sd. A. und Methylalkohol, wl. in Ä. und PAe., unl. in W., l. in verd. SS. — Mit

1-Phenyl-3-methylpyrazolon gibt der Aldehyd in sd. Eg. das *4-Tetramethyl-2,4-diaminobenzal-1-phenyl-3-methylpyrazolon* (III.); rötlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 181°, zl. in sd. Eg., sonst wl. oder unl. — Die beim Erhitzen des Aldehyds mit Rhodaninsäure auf 150° erhaltene *Tetramethyl-2,4-diaminobenzalrhodaninsäure* (IV.) krystalli-

III. $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : C-CO$ / $CH_3 \cdot C=N$ $>N \cdot C_6H_5$ IV. $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : C<$ $CO-NH$ / $S-CS$

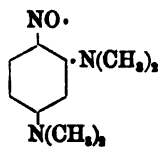
siert aus Eg. in Nadeln, sintert bei 198° unter B. eines tiefroten Beschlages und schm. bei 208°; unl. in W., wl. in A. mit orangegelber, swl. in Bzl. mit gelber Farbe. Die Lsg. in sd. Eg. ist blutrot gefärbt.

Wird eine Lsg. des Aldehyds in konz. HCl mit einer wss. Lsg. von Phloroglucin erwärmt, so tritt alsbald Rotfärbung ein und scheidet sich bei beginnendem Sieden ein hellroter, krystallinischer Nd. aus, dessen Zus. annähernd der Formel $[N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CH[C_6H_2(OH)_3]_2 \cdot HCl$ entspricht. Das Salz ist unschmelzbar, unl. in fast allen Lösungsmitteln außer Pyridin und Eg.; es ist unl. in k. W., verliert beim Kochen mit W. HCl und geht in amorphe, wl. Flocken über. Es ist ll. in Alkalien mit roter Farbe und grüner Fluorescenz; beim Trocknen im Vakuum verliert es HCl. Die aus dem HCl-Salz in wss. Suspension durch H_3N und nachfolgendes Ansäuern mit Essigsäure gewonnene freie Base (braunrote Flocken) ließ sich aus Pyridin umlösen, ohne deutlich zu krystallisieren. Sie ist unschmelzbar. Beim Trocknen bei 110° verliert sie allmählich W. unter Aufhellung der Nuance; vermutlich spaltet die dem HCl-Salz entsprechende Base $C_{23}H_{26}O_6N_2$ Wasser ab u. geht in eine Verb., $C_{23}H_{24}O_5N_2$, über. Mit konz. HCl gibt die freie Base vor dem Umkrystallisieren aus Pyridin sofort, nach dem Umkrystallisieren erst bei längerem Kochen das oben beschriebene salzsaure Salz. — Bei dem Versuch, den Aldehyd mit Dimethylanilin zu einem Triphenylmethanfarbstoff zu kondensieren, wurden nur sehr geringe Mengen einer solchen erhalten; die Hauptmenge des Dimethylanilins wurde unverändert wiedergewonnen. — Gibt man zu einer schwach essigsauren Lsg. des Aldehyds eine Lsg. des m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und fügt NH_3 bis zur neutralen Rk. hinzu, so scheidet sich der *m-Nitrobenzolazotetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2[N(CH_3)_2]_2 \cdot CHO$, aus; braungelbes Krystallpulver aus A., F. 158°; zll. in A. und Aceton, unl. in Ä., PAe. und W.

Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd und die GRIGNARDsche Reaktion. Bei der Umsetzung des Aldehyds (1 Mol.) mit einer äth. Lsg. von Äthylmagnesiumbromid (3 Mol.) wird das *Tetramethyl-2,4-diaminophenyläthylcarbinol*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, als nicht krystallisierbares, gelbliches Öl erhalten. Destilliert man dieses unter 15 mm Druck, so geht bei 170—172° das *Propenyltetramethyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : C_2H_4$, als gelbliches Öl über, das in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. — Pikrat, $C_{19}H_{23}O_7N_5$. Gelbe Krystalle aus verd. A., F. 142°; swl. in Ä. und PAe., sonst wl. — Bringt man den Aldehyd (1 Mol.) mit Phenylmagnesiumbromid (4 Mol.) in äth. Lsg. zur Rk. und erhitzt nach dem Abdestillieren des Ä. den Rückstand auf 110°, so erhält man durch Zers. des Reaktionsprod. mit Eis u. verd. H_2SO_4 das *Tetramethyl-2,4-diaminotriphenylmethan*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$; schwach bräunliche, tafelige Krystalle aus PAe., F. 122—123°, unl. in W., wl. in A., sonst ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 91—108. 18/1. [2/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz Sachs u. Ernst Appenzeller, *Über einige neue Derivate des Tetramethyl-m-phenylendiamins.* Die Vff. beschreiben einige neue Verbb. des *Tetramethyl-m phenylendiamins.* Azofarbstoffe dieser Base werden erhalten, wenn man ihre essigsaure Lsg. mit salzsauren Diazolsgg. von Anilin, p-Toluidin, β-Naphthylamin u. m-Nitr-

anilin versetzt u. NH_3 bis fast zur neutralen Rk. hinzugibt. Die so erhaltenen salzsauren Salze der Azofarbstoffe sind sich in ihrem Aussehen u. ihren Eigenschaften ähnlich. Durch Umlösen aus angesäuertem W. werden sie aschefrei erhalten, ohne daß sie eine deutlich krystallinische Struktur annehmen. Eine Ausnahme macht das aus m-Nitranilin dargestellte *salzsaure m-Nitrobenzolazotetramethyl-m-phenylendiamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot HCl + H_2O$; dunkelviolette Nadeln, F. 198°; l. in W. mit gelbrote Farbe, in überschüssiger HCl mit blauroter Farbe unter B. eines unbeständigen zweisäurigen Salzes. Die aus der wss. Lsg. des HCl-Salzes durch NH_3 erhaltene Base wird nicht in krystallinischem Zustande erhalten; unl. in W., ll. in A., Ä. und Bzl. — Das nach den Angaben von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 877), sowie von PINNOW u. WEGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 3100; C. **98**. I. 377) dargestellte *salzsaure p-Nitrosotetramethyl-m-phenylendiamin* gibt bei der Zerlegung mit NaOH u. nachfolgendem Ausschütteln mit Essigester die freie Base (s. nebenstehende Formel); grünschwarze, prismatische Krystalle aus Essigester, F. 99°; wl. in Ä., unl. in PAe. u. Lg., sonst in der Wärme ll. mit grüngelber Farbe; die wss. und alkoh. Lsg. sind gelbrot gefärbt. — Pikrat, $C_{10}H_{15}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Dunkelviolette Krystalle aus A., F. 169°. — Die Nitrosoverb. gibt mit p-Nitrobenzylcyanid in sd. A. in Ggw. von Piperidin das *2,4-Bisdimethylaminophenyl-μ-cyan-4'-nitrophenylazomethin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$; grünbronzeglänzende Schuppen oder Nadeln aus A., F. 130°; unl. in W., wl. in Ä. und PAe., sonst zl. mit roter Farbe; l. in kons. H_2SO_4 oder HCl mit schwachgelber Farbe, die beim Verdünnen mit W. in Rot übergeht. — Aus der Nitrosoverb. wird durch 2,4-Dinitrotoluol in sd. A. das *2,4-Bisdimethylaminoanil des 2,4-Dinitrobenzaldehyds*, $(NO_2)_2C_6H_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$, erhalten; violettrote Nadeln mit grünem Bronzeglanz aus Bzl., F. 209° unter Zers., unl. in W., fast unl. in Ä., PAe. u. Lg., wl. in A., l. in sd. Bzl. u. Eg. mit dunkelviolettroter Farbe; spaltet beim Erhitzen mit SS. Dinitrobenzaldehyd ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 109—13. 18/1. [2/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

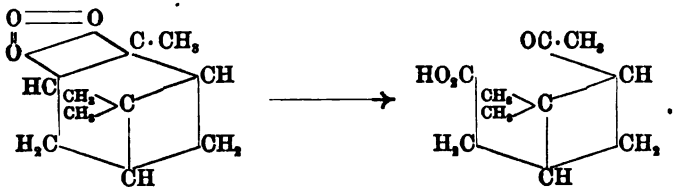


J. Herzig, *Zur Kenntnis des Methylotannins*. In der Arbeit von DEKKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2497; C. **1906**. II. 678) ist die *Hexamethyltanninformel* zu berichtigen: $C_{14}H_4O_5(O \cdot CH_3)_6$ statt $C_{14}H_4O_4(O \cdot CH_3)_6$. Die Auffassung des von HERZIG u. TSCHERNE dargestellten Methylotannins als Penta-, bezw. Hexamethyltannin ist irrtümlich, da die von HERZIG u. TSCHERNE gefundenen Methoxylzahlen wesentlich kleiner ist als die Werte, die die DEKKERschen Formeln verlangen. Die von DEKKER für Penta- und Hexamethyltannin berechneten Methoxylzahlen sind falsch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 33. 18/1. 1908. [21/12. 1907.] Wien. I. Chem. Lab.) SCHMIDT.

Luigi Mascarelli und **Francesco Benati**, *Das Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel*. I. Mitteilung. Dem früheren Referat von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 924; C. **1907**. II. 595) ist nachzutragen: Die kryoskopische Konstante von *Cyclohexan* wurde noch in *n. Hexan*, C_6H_{14} — Mittel aus 4 Bestst. 210,7 — und in *Stilben*, $C_{14}H_{12}$ — gef. wurde 193,6 —, bestimmt. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 527—38. 31/12. [Juli.] 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

C. Harries und **H. Neresheimer**, *Über die Einwirkung des Ozons auf Terpentinöl (Pinen)*. Obwohl bekanntlich Terpentinöl Ozon absorbiert, ist das hierbei entstehende Umwandlungsprod. des Pinens noch nicht näher untersucht (vergl. HARRIES, LIEBIGs Ann. **343**. 334; C. **1906**. I. 542). — Es wurde ein Pinen (Kp_{15}.

50°. $\alpha_D^{19} = +9°$, l = 10 mm) in CCl_4-Lsg. ozonisiert. Unter lebhafter Absorption schied sich ein festes, weißes Ozonid, bisweilen statt dessen eine dickflüssige, farblose Schicht ab. Aus dem Filtrat des festen Ozonids wurde durch Eindunsten im Vakuum ein dickflüssiges, farbloses Öl gewonnen, das sich als ein von obigem verschiedenes Ozonid erwies. Aus Hexan schied sich das gesamte Ozonid als Gallerte ab, welche sich durch Ä. in die feste und die ölige Form zerlegen ließ. — Das *feste Pinenozonid* (*Pinenperozonid*) entstand in CCl_4-Lsg. bis zu 10%, in Hexan bis zu 20%. Es besteht aus elastischen Klümpchen von undeutlich krystallinischem Gefüge, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl., geht beim Stehen teilweise in das flüssige Ozonid über, verpufft beim Erhitzen, zers. sich beim Kochen mit W. unter B. von H_2O_2. Sein Zersetzungspunkt liegt zwischen 80—85°. Es besitzt keine normale Zus.; seine Analysenwerte nähern sich mehr der Formel $C_{10}H_{16}O_4$ als $C_{10}H_{16}O_3$. Ähnliches wurde von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2847; C. **1906**. II. 1422) beim Ozonisieren des Cyclohexens beobachtet. Bei der Spaltung des Ozonids mit W. wurde Pinonsäure erhalten, die durch ihren Kp. u. ihr Semicarbazon identifiziert wurde.



Das feste Ozonid ist demnach ein Prod. des normalen Pinens. Der Vers. zeigt ferner, daß entgegen der früheren Annahme eine Aufspaltung des bicyclischen Systems beim Ozonisieren des Pinens nicht eintritt.

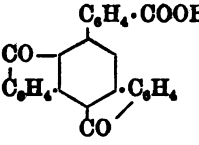
Das *ölige Pinenozonid*, $C_{10}H_{16}O_3$, wird als Hauptprod. (ca. 80—90%) bei der Einw. von Ozon auf Terpentinöl erhalten u. von dem festen Ozonid durch Lösen in CCl_4 oder Ä. getrennt; es ist zum Unterschied von dem festen Ozonid in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ll., nur in Hexan wl. und zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Ozonide; $[\alpha]_D^{20} = +11° 40'$ in 52,45%ig. Chlf.-Lsg. — Bei der Spaltung — Kochen mit W., Erhitzen mit Kalilauge, Dest. im Vakuum — entsteht als einziges bisher faßbares Prod. die ölige, optisch-aktive *Pinonsäure*; Kp. 178—180°, $[\alpha]_D^{22} = 12° 56'$ in 5,34%ig. Chlf.-Lsg. — *Semicarbazon der Pinonsäure*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$. Krystalle aus A., F. 203—204°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 38—42. 18/1. 1908. [18/12. 1907.] Kiel. Chem. Lab. der Univ.)

SCHMIDT.

G. Errera, *Über die Struktur der Phenenyltribenzoesäure*. MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1908; C. **1906**. II. 344) wies vor einiger Zeit nach, daß die von LANSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2478; C. **99**. II. 768), sowie von MANTHEY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3083; C. **1900**. II. 1237) aus der Phenylpropiolsäure erhaltene S. bereits von ihm dargestellt und als *Phenylnaphthalindicarbonsäure* charakterisiert worden sei, und daß die S. mit der Phenenyltribenzoesäure von GABRIEL und MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 1008) nichts zu tun habe. Ob aber die von diesen Forschern aufgestellte Formel $C_6H_3(C_6H_4COOH)_3$ oder die von LANSER (l. c.) angenommene $C_6(C_6H_5)_3(COOH)_3$ die richtige ist, ist bisher nicht entschieden. Vf. hat jedoch bei Unterss. über die Konstitution des Phthalacens auch die der Phenenyltribenzoesäure festgestellt u. die Formel von GABRIEL u. MICHAEL bestätigt.

Experimenteller Teil. *Phenenyltribenzoesäure* (*s-Triphenylbenzol-2',2'',2'''-tricarbonsäure*), $C_{27}H_{18}O_6$. Darst. aus 10 g Tribenzoylenbenzol, 100 g KOH u. 40 g

W. (Ausbeute 9 g). Krystalle (aus A. oder Essigsäure, dann noch 1 Mol. Essigsäure enthaltend). Liefert beim Kochen mit alkoh. 10%ig. H_2SO_4 den entsprechenden *Triäthylester*, $C_6H_3(C_6H_4CO_2C_2H_5)_3$, gummiartige, schwach gefärbte M., die auch nach anderer Methode (Einw. von C_2H_5J auf das Ag-Salz) nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Schon diese leichte Esterifizierbarkeit spricht für die angenommene Formel; eine *Triphenyltrimesinsäure*, $C_6(C_6H_5)_3(COOH)_3$, wie sie LANGER (l. c.) annimmt, dürfte kaum durch A. bei Ggw. von H_2SO_4 esterifiziert werden. Beim Erhitzen der Phenacyltribenzoesäure in viel kons. H_2SO_4 bis zur völligen Lsg. und Fällen mit W. entsteht neben *Tribenzoylenbenzol* und einer anscheinend isomeren *Säure* (s. u.) die *3,4,5,6-Dibenzoylenbenzol-1-phenyl-2'-carbonsäure*, $C_{27}H_{14}O_4$, der nebenstehenden Formel. Gelbe nadelförmige Krystalle (aus A.), die noch 1 Mol. A. enthalten; F. der getrockneten S. 349—350°, wl. in A., ll. in Basen mit gelbbrauner Farbe. Geht beim Erhitzen mit H_2SO_4, ein Beweis für die Konstitution der S., in *Tribenzoylenbenzol* über. *Äthylester* der S. $C_{29}H_{18}O_5CO_2C_2H_5$, goldgelbe Nadeln, F. 253°, wl. in A. u. Bzl., l. in Xylol. Die in den Mutterlaugen sich findende *Säure* $C_{27}H_{14}O_4$, die mit H_2SO_4 ebenfalls Tribenzoylenbenzol gibt, krystallisiert in hellgelben, alkoholfreien Blättchen, F. gegen 321°. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 618—23. 31/12. [Juli.] 1907. Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.



Arthur Michael und **John E. Bucher**, *Zur Frage über die Feststellung der Konstitution der Phenylnaphthalindicarbonsäure.* Herrn HANS STOBBE zur Antwort. Bezugnehmend auf die Arbeit von STOBBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3372; C. **1907**. II. 903) suchen Vff. nachzuweisen, daß die Einwendungen STOBBES — ihre frühere Arbeit (Amer. Chem. Journ. **20**. 89; C. **98**. I. 731) betreffend — weder in bezug auf die Versuchsresultate, noch auf die daraus gezogenen Schlüsse begründet sind. Unter anderem erwähnen die Vff., daß sie bei der Oxydation von 1 Tl. *1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid* mit 5 Tln. $KMnO_4$ stets die *Diphenyltetracarbonsäure* erhalten haben. Das bereits früher (l. c.) beschriebene Nebenprod. besteht nach einer Unters. von BUCHER zum größten Teil aus einem Gemisch der isomeren *1-Phenylphenyl-o-glyoxyl-3,5,6-tricarbonsäure* und *1-Phenylphenyl-m-glyoxyl-2,5,6-tricarbonsäure;* gleichzeitig entsteht stets etwas *o-Benzoylbenzoesäure*, deren B. STOBBE übersehen hat. STOBBE hat seine Verss. nicht nach den von den Vff. gemachten Angaben ausgeführt.

Durch Erhitzen obigen Anhydrids mit H_2O-haltiger Essigsäure u. Zn erhielten Vff. neben einem sauren auch ein neutrales, krystallisiertes Prod., das sich als das dem Anhydrid entsprechende *Lacton*, $C_{18}H_{12}O_3$, erwies. Mol.-Gew.-Bestst. in Aceton bewiesen die Formel. Es ist in k. Na_2CO_3-Lsg. unl., wird aber von h. NaOH unter Salzbildung gel.; Zusatz von Mineralsäure fällt wahrscheinlich die dem Lacton entsprechende Hydroxysäure, da die Fällung erst beim Stehen wieder in Carbonatlsg. unl. wird. Auch bei diesem Versuch hat STOBBE, der das oben erwähnte Lacton nicht zu isolieren vermochte, die von den Vff. erwähnten Bedingungen nicht eingehalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 70—73. 18/1. 1908. [25/11. 1907.]) VOLLAND.

K. Gorter, *Die Baptisiaglucoside. Über das Pseudobaptisin.* (4. Mitteilung.) (Forts. von Arch. der Pharm. **244**. 401; C. **1907**. I. 47.) Durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid geht das *Pseudobaptigenin* in ein *Monobenzoylderivat*, $C_{15}H_9O_5(C_7H_5O)$, weiße Nädelchen aus Essigsäureanhydrid, F. 216°, so gut wie unl. in sd. A., über, wodurch die Monohydroxylnatur des Pseudobaptigenins endgültig festgelegt ist. — Wird Pseudobaptigeninnatrium mit etwas Jodäthyl u. absol. A. 4 Stdn. auf 150—160° erhitzt, so verwandelt es sich zur Hälfte unter Abspaltung von

Ameisensäure in das Pseudobaptigin, $C_{14}H_{10}O_4$. Die OH-Gruppe des Pseudobaptigenins ist also im Mol. als Oxymethylengruppe vorhanden; die Umwandlung in Pseudobaptigin vollzieht sich im folgenden Sinne:

$$C_{14}H_8O_4 : CHONa + C_2H_5J = C_{14}H_8O_4 : CHOC_2H_5 + NaJ,$$
$$C_{14}H_8O_4 : CHOC_2H_5 + H_2O = C_{14}H_{10}O_4 + HCOOC_2H_5,$$
$$HCOOC_2H_5 + C_{14}H_8O_4 : CHONa + C_2H_5OH =$$
$$C_{14}H_8O_4 : CHOH + HCOONa + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Erhitzen des Pseudobaptigeninnatriums mit A. ohne Zusatz von Jodäthyl führt nicht zur B. von Pseudobaptigin. Das *Pseudobaptigin* wird von dem regenerierten Pseudobaptigenin durch Chlf. getrennt; farblose Plättchen aus Aceton, Nadeln aus h. A., F. 172°, ll. in h. Bzl. und Essigester, wird in Acetonlsg. durch $FeCl_3$ nicht gefärbt, bildet keine Acetyl- oder Benzoylverb., enthält also keine OH-Gruppe mehr.

Durch sd. alkoh. Kalilauge wird das Pseudobaptigin quantitativ in Ameisensäure und *Methylbaptigenetin*, $C_{13}H_{12}O_4$, weiße, an Coffein erinnernde Nadeln aus A., F. 129—129,5°, sll. in Aceton, gespalten. Die Acetonlsg. des Methylbaptigenetins wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt; durch Zusammenschmelzen mit etwas $ZnCl_2$ erhält man eine braune M., die sich in A. mit braunroter Farbe und grüner Fluorescenz löst. Bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid und Na-Acetat liefert das vom Vf. bereits früher bei der Alkalispaltung des Pseudobaptigenins erhaltene Methylbaptigenetin ein nicht scharf zu trennendes Gemisch von *Monoacetylanhydromethylbaptigenetin*, rechteckige Krystalle, F. 148°, mit 10% *Triacetylmethylbaptigenetin*, rautenförmige Krystalle, F. 123°; das Methylbaptigenetin enthält also 3 OH-Gruppen, von denen sich 2 in der 1,4-Stellung befinden dürften. Das *Baptigenetin* wird demnach die Formel $C_{12}H_6(OH)_4$, das Methylbaptigenetin die Formel $CH_3O \cdot C_{12}H_6(OH)_3$ besitzen u. das Pseudobaptigin als Formylanhydromethylbaptigenetin aufzufassen sein.

Während sich im Mol. des Methylbaptigenetins nach ZEISEL eine Methoxylgruppe ziemlich glatt (71% der Theorie) nachweisen läßt, liefert das Pseudobaptigenin bei der gleichen Behandlung nur 18% Jodmethyl. Wahrscheinlich enthält das Pseudobaptigenin die Gruppierung $-O \cdot CH : CHOH$ u. die B. des Baptigenetins aus dem Pseudobaptigenin vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

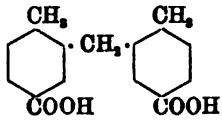
$$C_{15}H_{10}O_5 + 4H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + 2HCOOH + CH_3OH.$$

In der Tat gelang es, die B. von Methylalkohol bei dieser Rk. nachzuweisen. — Eine Überführung des Methylbaptigenetins in Baptigenetin gelang bisher nicht; bei zweistündigem Erhitzen von Methylbaptigenetin mit 5%ig. HCl auf 200° wurde etwas Brenzcatechin erhalten. (Arch. der Pharm. **245**. 561—72. 16/12. [Sept.] 1907. Buitenzorg, Java.) DÜSTERBEHN.

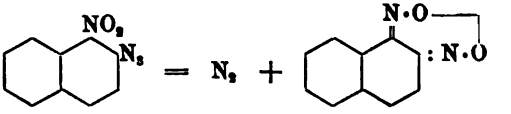
H. Hérissey, *Gewinnung von Prulaurasin durch Einwirkung eines löslichen Fermentes auf Isoamygdalin.* (Arch. der Pharm. **245**. 638—40. 16/12. 1907. — C. **1907**. II. 1340.) DÜSTERBEHN.

Franz Herrmann, *Zur Kenntnis des Rottlerins.* (Vgl. THOMS, Arch. der Pharm. **245**. 154; C. **1907**. I. 1800.) Vf. stellte zunächst im Gegensatz zu den Angaben PERKINS fest, daß in dem *Kamalin* des Handels nur ein einziger Körper, das Rottlerin, vorliegt, und daß das *Isorottlerin* mit dem Rottlerin identisch ist. Das Kamalin löst sich bei lange genug fortgesetzter Extraktion sowohl in CS_2, wie auch in Chlf. völlig auf. Die Elementaranalyse des aus Chlf. u. Toluol umkrystallisierten *Rottlerins*, hellgelbe, prismatische Säulen, F. 199—200°, führte sodann zu einer Bestätigung der von PERKIN aufgestellten empirischen Formel $C_{33}H_{30}O_9$. — Wurde

eine Lsg. von 10 g Rottlerin in ca. 800 ccm 5%ig. Natronlauge allmählich mit 400 ccm 3%ig. H_2O_2 versetzt und das Gemisch langsam auf 75° erhitzt, so trat Spaltung unter B. von Zimtsäure u. Benzoesäure ein. Erhitzen von 10 g Rottlerin mit einer Lsg. von 100 g KOH in 50 ccm W. während 45 Minuten auf 150—160° führte zum *Methylphloroglucin*, F. 208—209°. Bei 5 Minuten langem Kochen von Rottlerin mit 2 Tln. Zinkstaub und 5 Tln. 15%ig. Natronlauge wurden *Dimethylphloroglucin*, F. 161°, Methylphloroglucin, Essigsäure u. ein gelber, harzartiger Körper erhalten. Dieses Harz lieferte, als es, in 3%ig. Natronlauge gel., 5—6 Stdn. lang mit der 40-fachen Menge 10%ig. H_2O_2 auf höchstens 70° erhitzt wurde, eine zweibasische *Säure* von der Zus. $C_{17}H_{16}O_4$ und wahrscheinlich nebenstehender Konstitution, farblose Nadeln aus verd. A., F. 184°, sublimiert unzers., sll. in Ä., A., Bzl., Chlf., Essigester, swl. in h. W., beständig in der Kälte gegen $KMnO_4$. $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$. Die S. war gegen starke HNO_3 ziemlich beständig; durch rauchende HNO_3 wurde sie in ein *Dinitroderivat*, $C_{17}H_{14}O_4(NO_2)_2$, farblose, rhombische Täfelchen aus A., F. 284°, l. in h. Aceton und h. A., verwandelt, welches bei der Reduktion ein Amin in schön ausgebildeten, wetzsteinförmigen Krystallen lieferte. Durch Einw. von 12 Atomen Br auf 1 Mol. der S. in Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur entstand ein *Dibromderivat*, $C_{17}H_{14}O_4Br_2$, sternförmige Krystalle aus verd. A., F. 172—173°. Die Verss., durch Abspaltung von CO_2 aus der S. zu einem KW-stoff zu gelangen, konnten wegen Mangel an Material nicht zu Ende geführt werden. Durch Esterifizierung mittels absol. A. und HCl-Gas wurde ein aus verd. A. in Nadeln krystallisierender *Äthylester*, F. 115°, ll. in Bzl. und A., erhalten. (Arch. der Pharm. **245**. 572—85. 16/12. 1907. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.



Martin Onslow Forster und **Hans Eduard Fierz**, *Aromatische Azoimide.* Teil III. *Die Naphthylazoimide und ihre Nitroderivate* (vgl. Journ. Chem. Soc. London **91**. 1350; C. **1907**. II. 1246). α- u. β-Naphthylazoimid sind gegen alkoh. KOH beständig, während das Verhalten ihrer Nitroderivate von der Stellung der NO_2-Gruppe zur N_3-Gruppe abhängt. NOELTING, GRANDMOUGIN u. MICHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3328) haben bereits für die Nitrophenylazoimide nachgewiesen, daß ein NO_2- in m-Stellung ohne Einfluß ist. Bei den Naphthalinderivaten ermöglicht eine homonucleare Nitrogruppe in o- oder p-Stellung die Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure durch alkoh. KOH, dagegen scheinen die heteronuclearen Verbb. beständig zu sein. So geben 2-Nitro- und 4-Nitro-1-naphthylazoimid N_3H ab, letzteres zerfällt quantitativ in 4-Nitro-1-naphthol und N_3H; 1-Nitro-2-naphthylazoimid gibt unter günstigen Bedingungen ebenfalls N_3H ab, wird aber schon beim Erwärmen in A. oder Eg. unter Abgabe von 2 N in das Peroxyd des β-Naphthachinondioxims übergeführt:



Analoge Verbb. sind bereits früher als o-Dinitrosoverbb. (vgl. DROST, LIEBIGs Ann. **313**. 299; C. **1901**. I. 106) beschrieben worden; da aber ein Nachweis für die Nitrosogruppe nicht geliefert werden kann, so sind sie wohl besser in Analogie mit den Peroxyden des Benzil- und Campherchinondioxims zu setzen.

Experimentelles. *α-Naphthylazoimid*, $C_{10}H_7N_3$, gewinnt man nach NOELTING u. MICHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 86), wenn man 30 g α-Naphthylamin, in 180 ccm Eg. + 80 ccm kons. H_2SO_4 gelöst, mit 15 g $NaNO_2$ diazotiert, nach

10 Min. 5 g Harnstoff und dann 15 g Natriumazid in 50 ccm W. hinzufügt; nach mehreren Stunden extrahiert man das Öl mit Ä. und destilliert den Rückstand der äth. Lsg. 4 Stdn. mit Wasserdampf; das Destillat wird mit Ä. ausgezogen, die äth. Lsg. zweimal mit kons. HCl und dann mit 20%ig. KOH gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft; es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das zu Prismen, F. 12°, erstarrt; ll. in A., Ä., Aceton; es ist auch bei 2 mm nicht unzers. flüchtig u. zers. bei 110°; kons. H_2SO_4 zers. unter lebhafter N-Entw.; alkoh. KOH ist auch bei langem Kochen ohne Einfluß; läßt sich leicht zu 4-Nitro-1-naphthylazoimid nitrieren. — *2-Nitro-1-naphthylazoimid*, $C_{10}H_6O_2N_4$, aus 2-Nitro-1-naphthylamin [Darst. nach LELLMANN, REMY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 893, unter Verwendung von HNO_3 (D. 1,42) und Harnstoff] analog dargestellt, bildet gelbe Nadeln aus verd. Aceton, F. 103—104° (unter langsamer Zers.), ll. in Aceton, A., Bzl., wl. in PAe.; ist beim Kochen in Lsgg. beständig, geht aber bei 150° in *β*-Naphthachinondioximperoxyd, $C_{10}H_6O_2N_2$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 127°, über (vgl. v. ILINSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 349); bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH entstehen N_3H (in ca. 50% Ausbeute) u. 2-Nitro-1-naphthol. — *4-Nitro-1-naphthylazoimid*, $C_{10}H_6O_2N_4$, aus dem 4-Nitro-1-naphthyldiazoniumsalz und Natriumazid oder aus 5 g *α*-Naphthylazoimid und 30 ccm HNO_3 (D. 1,42), gelbe Nadeln aus A., F. 99°, swl. in k. A. u. Methylalkohol, Bzl., h. PAe.; zerfällt bei der Hydrolyse quantitativ in N_3H u. 4-Nitro-1-naphthol. — *5-Nitro-1-naphthylazoimid*, $C_{10}H_6O_2N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 121°, bei 130° völlige Zers.; bei der Hydrolyse tritt Zers. ein ohne B. von N_3H. — *8-Nitro-1-naphthylazoimid*, $C_{10}H_6O_2N_4$, farblose Prismen aus Aceton, F. 130—131° (Zers.), sehr lichtempfindlich; wird beim Kochen mit alkoh. KOH völlig zers.

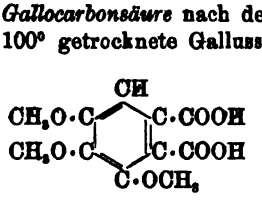
β-Naphthylazoimid, $C_{10}H_7N_3$, aus *β*-Naphthyldiazoniumsalz u. Natriumazid wie die *α*-Verb., Nadeln, F. 33°, ll. in organischen Mitteln, weniger in A. und Methylalkohol, swl. in sd. W.; 66%ig. H_2SO_4 spaltet 2 N ab; alkoh. KOH spaltet kein N_3H ab. — *1-Nitro-2-naphthylazoimid*, $C_{10}H_6O_2N_4$, aus *β*-Naphthylazoimid beim Nitrieren mit HNO_3 (D. 1,42) oder aus 1-Nitro-2-naphthylamin, gelbliche Nadeln aus Aceton, F. 116—117° (unter lebhafter Gasentw.); alkoh. Schwefelammonium reduziert quantitativ zu 1-Nitro-2-naphthylamin; 80%ig. H_2SO_4 spaltet 2 N ab; zerfällt beim Erwärmen der Lsg. in Eg. auf über 50° in Stickstoff und *β*-Naphthachinondioximperoxyd; beim Kochen mit 4%ig. methylalkoh. KOH entsteht neben dem Peroxyd N_3H (30% der Theorie). — *5-Nitro-2-naphthylazoimid*, $C_{10}H_6O_2N_4$, bräunlichgelbe Nadeln aus Aceton, F. 133,5°, ll. in h. A. und Methylalkohol, in Essigester, Eg. — *8-Nitro-2 naphthylazoimid*, $C_{10}H_6O_2N_4$, gelbe Prismen aus verd. Aceton, F. 108°.

Darst. substituierter Azoimide nach NOELTING u. MICHEL. *s. Tribromphenylazoimid*, $C_6H_2Br_3N_3$, farblose Nadeln aus A., F. 72°. Die von SILBERSTEIN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **27**. 113) als s. Tribromphenylazoimid beschriebene Verb. ist wahrscheinlich nicht mit dieser identisch, welche lichtempfindlich u. nicht mit Wasserdampf flüchtig ist. — *m-Bistriazobenzol*, $C_6H_4N_6 = C_6H_4(N_3)_2$, wird aus 6 g m-Phenylendiaminchlorhydrat, in 50 ccm 50%ig. H_2SO_4 gel., 4 g Natriumazid, 6 g Natriumnitrit und noch einmal 4 g Natriumazid dargestellt; man extrahiert mit Ä. und destilliert den Rückstand der äth. Lsg. zweimal mit Wasserdampf; gelbliche Nadeln, F. 5°; ist viel weniger explosiv als die p-Verb. (SILBERRAD, SMART, Journ. Chem. Soc. London **89**. 170; C. **1906**. I. 1338). (Proceedings Chem. Soc. **23**. 258. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1942—53. Dez. 1907. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

K. Feist, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide und Bitterstoffe der Columbowurzel.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **22**. 823; C. **1907**. II. 1424 u. GÜNZEL, Arch. der Pharm. **244**. 257; C. **1906**. II. 1439.) 1. Columbamin und seine Salze. Die gelb-

braunen Säulen des Chlorids, $C_{21}H_{22}O_5NCl$, enthalten 4,5 Mol. Krystallwasser. Au-Salz, Nadeln aus viel A., F. 220° unter Zers. $(C_{21}H_{21}O_5NCl)_2PtCl_4$, F. 238° unter Zers. Nitrat, $C_{21}H_{22}O_5N \cdot NO_3 + 2{,}5H_2O$, durch Umsetzen des Jodids mit $AgNO_3$ in Ggw. einer Spur HNO_3 und Schütteln mit Kieselgur, citronengelbe Nadeln, F. 232° unter Emporschnellen, sll. in A. und W. — Bei der Reduktion des *Columbamin*jodids zum Tetrahydrocolumbamin mittels Zn, Essigsäure und verd. H_2SO_4, wird viel Tetrahydrocolumbaminjodid gebildet, welches weder durch wss., noch durch alkoh. NH_3 zerlegt wird. Man reduziert daher besser das Columbaminnitrat, welches quantitative Ausbeuten liefert. — *Tetrahydrocolumbamin*, $C_{21}H_{25}O_5N$, F. 144°. Sulfat, weiße Nadeln, swl. in k. W. Die Spaltung des Tetrahydrocolumbamins in 2 optisch-aktive Komponenten, analog dem Tetrahydroberberin, gelang bisher nicht. — Der Nachweis der OH-Gruppe im Columbamin ist am besten durch Methylierung, weniger gut durch Benzoylierung oder Acetylierung zu führen. Durch Einw. von CH_3J auf Columbaminjodid in Ggw. von methylalkoh. Kalilauge entsteht das Jodid des *Columbaminmethyläthers*, $C_{22}H_{24}O_5NJ$, derbe, rotgelbe, prismatische, anscheinend Krystallholzgeist enthaltende Krystalle, F. 238—240° unter Zers., swl. in allen Lösungsmitteln, unl. in Alkalien. Nitrat, hellgelbe Prismen, F. 236° unter Zers. Wird die Methylierung des Columbaminjodids durch Dimethylsulfat und Natronlauge ausgeführt, so entsteht ein Sulfat des Columbaminmethyläthers. — Unter dem Einfluß von nascierendem H geht der Columbaminmethyläther ebenso wie das Columbamin in eine farblose Hydroverbindung, den *Tetrahydrocolumbaminmethyläther*, derbe Prismen aus A., F. 148°, über. — Versetzt man eine konz. Lsg. von Columbaminsulfat oder -nitrat mit konz. Kalilauge, so fällt, wie beim Dehydrocorybulbin, ein *Phenolbetain des Columbamins* aus; violettschwarze Prismen aus A., die bei 190° zu schm. beginnen und sich bei höherer Temperatur zers. — Löst man das Sulfat des Columbaminmethyläthers in wenig W., setzt 50%ig. Kalilauge in großem Überschuß hinzu und schüttelt sofort mit Ä. aus, so erhält man wie beim Berberin die *ψ-Form des Columbaminmethyläthers* als hellgelbe Prismen, die bei 136° unter Emporschnellen schm. — *Chloroformverb. des Columbaminmethyläthers*, $C_{23}H_{24}O_5N \cdot CCl_3$, durch Schütteln einer konz. wss. Lsg. von 1 g des Sulfats oder Nitrats mit 6 ccm Chlf. und 4 ccm 30%ig. Natronlauge, hellgraue Krystallchen aus Chlf. + A., F. 182°. — *Acetonverb. des Columbaminmethyläthers*, graugelbes, feinkrystallinisches Pulver, erhalten wie die Chloroformverb. — Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in k., verd. Pottaschelsg. liefert der Columbaminmethyläther *Corydaldin*, monokline Krystalle, F. 172°, eine geringe Menge einer in W. l. N-haltigen S., farblose Prismen, F. 200—202° unter Zers., Chlorhydrat, derbe, farblose Nadeln, F. 208° unter Zers., Au-Salz, swl., hellgelbe Nadeln, F. 188° unter Zers., in der eine Pyridindicarbonsäure vorliegen könnte, sowie eine in W. unl., N-freie S., derbe, fast farblose Nadeln aus A., F. 202°, in der Vf. einen Trimethyläther der Pyrogalloldicarbonsäure vermutet.

Um die Konstitution der letztgenannten S. sicher zu stellen, hat Vf. zunächst die *Gallocarbonsäure* nach den Angaben von BRUNNER dargestellt, indem er 10 g bei 100° getrocknete Gallussäure, 20 g möglichst wasserfreies Glycerin und 40 g K_2CO_3 in einem Kolben im Ölbade 5 Stdn. auf 170—180° erhitzte und gleichzeitig auf die Oberfläche der M. einen trocknen CO_2-Strom leitete. Die Methylierung dieser S. gelang nach vielen vergeblichen Vers. mit Hilfe von Diazomethan; der so gewonnene *Gallocarbonsäuretrimethyläther* von nebenstehender Konstitution schied sich aus Ä. in farblosen, anscheinend rhombischen Täfelchen vom F. 195° ab, die mit den Nadeln der durch Oxydation des Columbaminmethyläthers erhaltenen S. nicht identisch waren.



2. **Jateorrhizin u. seine Salze.** Das Jodid des *Jateorrhizins*, $C_{20}H_{20}O_5NJ \cdot H_2O$, rotgelbe Nadeln, F. 208—210° unter Emporschnellen, wurde aus dem mit KJ gefällten Alkaloidgemisch als der am leichtesten l. Bestandteil durch Extrahieren mit A. gewonnen. Durch Alkalien kann die freie Base nicht abgeschieden werden; sie löst sich in der alkal. Fl. mit dunkelbrauner Farbe u. geht aus dieser Lsg. nicht in Ä. über. Chlorid, $C_{20}H_{20}O_5NCl$, hellgelbe Nadeln + $^1/_2$ Mol. Krystallwasser aus W., F. 206° unter Emporschnellen, kupferbraune Nadeln + 1 Mol. Krystallwasser aus A., F. ebenfalls bei 206°; bei längerem Trocknen bei 100° scheint sich das Chlorid zu verändern. Sulfat, derbe, braungelbe Prismen aus W. Nitrat, goldgelbe Nadeln, F. 225° unter Zers. — Unter dem Einfluß von nascierendem H geht das Jateorrhizin, wie das Columbamin, in eine Hydroverb., das *Tetrahydrojateorrhizin*, $C_{20}H_{23}O_5N$, farblose, derbe Nadeln aus A., F. 206°, über. — Das Jateorrhizin enthält 3 Methoxyl- und 2OH-Gruppen; durch Methylierung des Jodids entsteht das Jodid des Jateorrhizindimethyläthers, welches mit dem Jodid des Columbaminmethyläthers völlig identisch ist. Das Columbamin ist also der Methyläther des Jateorrhizins.

3. **Palmatin und seine Salze.** Beim Auflösen des Jodidgemisches in verd. Natronlauge bleibt das *Palmatin*jodid, $C_{21}H_{22}O_6NJ$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 238 bis 240° unter Zers., ungel. zurück. Nitrat, $C_{21}H_{21}O_6N \cdot NO_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$, citronengelbe Nadeln, F. 238—240° unter Emporschnellen. — *Tetrahydropalmatin*, $C_{21}H_{25}O_6N$, aus dem Palmatinnitrat unter dem Einfluß von nascierendem H, farblose Blättchen aus A., F. 145°. $C_{21}H_{25}O_6N \cdot HAuCl_4$, zimtbraune Kryställchen.

4. **Bitterstoffe.** Das sich aus dem dünnen alkoh. Extrakt der Columbowurzel abscheidende Colubaminnitrat (s. u.) ist stets von einem Bitterstoff begleitet, von dem es durch Behandeln mit Bzl. getrennt werden kann. Dieser sog. *Bitterstoff II.* ist im Gegensatz zum *Columbin*, dem anderen Bitterstoff der Columbowurzel, in den meisten Lösungsmitteln fast unl. und bildet derbe Prismen vom F. 246° unter Emporschnellen. Eine Best. des Mol.-Gew. lieferte keine sicheren Resultate. Beide Bitterstoffe lassen sich titrieren, besitzen also anscheinend Lactoncharakter. Die von BÖDEKER und HILGER beschriebene *Columbosäure* konnte Vf. nicht auffinden; dieselbe dürfte in der Wurzel nicht vorgebildet, sondern erst während der Verarbeitung derselben entstanden sein. Einen der Columbosäure ähnlichen Körper erhält man durch Erhitzen von Columbin mit HCl. Erhitzt man Columbin zum Schmelzen (182°), so findet lebhafte Gasentw. statt; löst man die Schmelze in A., so scheiden sich gut ausgebildete Krystalle vom F. 237° unter Zers. ab.

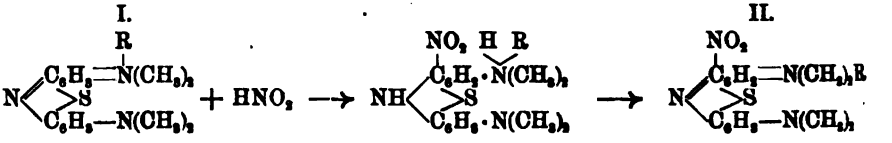
5. **Verbindungsformen der Alkaloide und Bitterstoffe.** Aus einem alkoh., zum dünnen Sirup eingeengten Extrakt schieden sich krystallinische MM. ab, die aus A. + Ä., zum Teil in derben, orangeroten Prismen, zum Teil in gelben, warzenförmigen Drusen krystallisierten. Bei näherer Unters. erwiesen sich die orangeroten Prismen als das Chlorid des Jateorrhizins, welches im Gegensatz zum synthetischen Chlorid nahezu 2 Mol. Krystallwasser enthielt, die gelben, warzenförmigen Drusen als ein zusammenkrystallisiertes Gemisch von Columbaminnitrat und Bitterstoff II. (Arch. der Pharm. **245**. 586—637. 16/12. [18/10.] 1907. Breslau. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Gnehm, *Beiträge zur Kenntnis der Thiazine.* Zum weiteren Studium der Beziehungen zwischen Thiazinen und gewissen blauen Schwefelfarbstoffen (vgl. GNEHM mit KAUFLER, WALDER, SCHRÖTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1016. 1020; Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 1; C. **1906**. I. 838. 1359. 1361) suchte der Vf. aminosubstituierte Thiazine zu erlangen, diese in Halogensubstitutionsprodd. u. in Mercaptane, resp. Disulfide überzuführen und letztere mit den Schwefelfarbstoffen zu

vergleichen. Er ließ zu diesem Zweck nitrierte Thiazine herstellen, von denen ein Repräsentant im *Methylengrün* vorliegt. Dieses wurde seit jeher als Nitromethylenblau aufgefaßt, obwohl Beweise dafür nicht veröffentlicht sind.

I. Über Derivate des Methylenblaus. (Bearbeitet mit **E. Walder**.) Nach den Analysen reiner Salze und nach der mit dem Bromhydrat ausgeführten quantitativen Reduktion entsteht bei Einw. von HNO_2 auf Methylenblau wirklich eine Nitro- und nicht eine andere Verb., z. B. ein Nitrosokörper. Entweder wird dabei die zunächst eintretende Nitrosogruppe durch die (stets überschüssige) HNO_2 zur Nitrogruppe oxydiert oder es kann sich die HNO_2 ähnlich der HCl an den Chinonring anlagern, wodurch ein Nitroleukokörper entstände, der sofort zum *Nitromethylenblau* oxydiert würde:

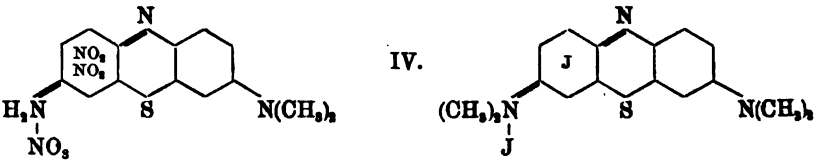
I. II.



Welches Isomere entsteht, konnte nicht entschieden werden. — Bei energischer Einw. von HNO_2 auf Methylenblau entsteht wie beim Äthylenblau (s. unten) ein Farbstoff, dessen Analysen auf *Dinitrodimethylthioninnitrat* (III.) stimmen. Die B. erfolgt viel schwieriger als die des Homologen und ist durch gleichzeitige Nitrierung und Oxydation (mit Absprengung der Methylgruppe) zu erklären. Mit kons. HCl schlägt wie bei Thioninderivaten die Farbe in Grün um. Demnach müssen 2 zur Salzbildung befähigte NH_2-Gruppen vorhanden sein. Mit Zink u. Essigsäure entsteht daraus zunächst ein blaugrüner Farbstoff, der weiter in seinen Leukokörper übergeht, aus diesem wieder gewonnen werden kann und wahrscheinlich ein *acetyliertes Diaminodimethylthionin* vorstellt.

Methylengrün geht durch Reduktion in blaues Aminomethylenblau u. dann in Aminoleukomethylenblau über, das sich durch Oxydation in *Aminomethylenblau* zurückverwandeln läßt. Dessen Diazolsg. gibt mit KJ ein *Jodmethylenblau* (IV.) und

III. IV.



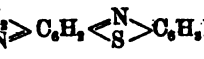
kuppelt mit β-Naphthol u. ammoniakalischer R-Salzlsg. Der Vers., NH_2 durch Br zu ersetzen, ergab ein negatives Resultat. Bei der Einw. von Kaliumxanthogenat, von alkoh. K_2S und von Cupronatriumthiosulfat auf die Diazoverb. entstanden Prodd., denen die typischen Schwefelfarbstoffeigenschaften mangelten. Bei den meisten dieser Rkk. bildet sich vermutlich das Phenol; doch führte das Umkochen der Diazolsg. zu einem Körper, dessen Analyse ein Atomverhältnis N : S : J = 3 : 1 : 1,5 ergibt; möglicherweise können durch längeres Erwärmen in ziemlich stark saurer Lsg. Methylgruppen abgespalten werden. — Analoge Substitutionsprodd. sind am *Tetraäthylthionin* untersucht worden. Das Tetraäthylderivat ist bedeutend leichter substituierbar als das Methylderivat; es bedarf hier besonderer Vorsichtsmaßregeln, um die Rk. auf der Stufe des Mononitroderivates festzuhalten. Durch direkte Einw. von Br auf *Äthylenblau* entsteht ziemlich glatt das Monobromderivat, während aus dem Methylenblau wohl Prodd. erhalten wurden, die kernbromiert waren und stets die gleiche Zus. zeigten, nie aber das Verhältnis Br_3 : S

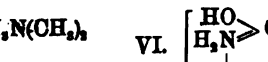
aufwiesen, sondern N : Br : S = 3 : 1,4 : 1. Bromiert man bei höherer Temperatur, so machen sich Oxydationswirkungen geltend.

Experimenteller Teil. *Methylengrün.* Entsteht, wenn man in eine mit HNO_3 oder H_2SO_4 angesäuerte, 2%ig. Methylenblaulsg. N_2O_3 oder NO_2 einleitet (bei NO_2 kann der Säurezusatz unterbleiben) oder im Laufe eines Tages, wenn man Methylenblau in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. mit HNO_3 ansäuert und die gleiche Menge Amylnitrit zusetzt, oder in essigsaurer Lsg. mit HNO_3 von 36° Bé. bei 80 bis 82° oder bei Nitrierung in schwefelsaurer Lsg. Zur Darst. versetzten die Vff. eine Lsg. von 20 g Methylenblau in 1 l W. mit 200 ccm einer $NaNO_2$-Lsg. (entsprechend 37 g $NaNO_2$), kühlten auf 0° ab und ließen 200 ccm HNO_3 von 36° Bé. bei 5—8° zufließen u. dann 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Bronzeglänzende Nädelchen, dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver, l. in W., schwerer l. in Methylalkohol, A., Amylalkohol, Eg., Aceton und Chlf. mit blaustichig grüner Farbe. Charakteristisch ist der Dichroismus seiner Lsgg. (grün und bordeauxrot). Während eine Lsg. von Methylenblau mit NH_3 (D. 0,91) keine Veränderung zeigt, entfärbt sich Methylengrün damit in der Kälte unter Abscheidung violettbrauner Flocken. Die Lsg. färbt sich beim Erwärmen unter teilweisem Verschwinden des Nd. violett. Sodalsg. wirkt ähnlich, nur langsamer. Entfärbt sich mit k. 10%ig. NaOH sofort unter Abscheidung violettbrauner Flocken, die sich beim Erwärmen violettrot lösen, Methylenblaulsgg. werden unter den gleichen Bedingungen erst nach ca. 16 Stdn. entfärbt unter B. eines braunen Nd. H_2SO_4 von 66° Bé. HNO_3 (D. 1,4) und kons. HCl bilden mit Methylengrün olivgrüne Lsgg., die auf Wasserzusatz zum Teil wieder blaugrün werden. Bei längerem Erwärmen der wss. Methylengrünlsgg. geht die grüne Nuance in ein Stahlblau über (Abspaltung von Methylgruppe?). Salzsaure $SnCl_2$-Lsg. bewirkt sofortige Entfärbung. Zusatz von KJ oder HJ fällt das in W. swl., in A. wl. Jodhydrat aus (schwarzblaue Nädelchen mit violett durchscheinenden Kanten). — Chromat; in W. fast unl. — $HgCl_2$-Salz; flache, durchscheinende, federförmig angeordnete Nadeln. — Nitrat, $C_{16}H_{16}O_3N_4S \cdot HNO_3$; Krystalle (aus 30 Tln. W. von 40—50° + etwas HNO_3). — Bromhydrat, $C_{16}H_{16}O_3N_4S \cdot HBr$; olivgrüne, schwach metallglänzende, mkr. Prismen (aus W.).

Das Bromhydrat gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure u. dann bei der Oxydation mit $FeCl_3$ *Aminomethylenblau*, $C_{16}H_{18}N_4S$ (V.); ll. in W., A., Amylalkohol, Eg., schwerer in Aceton und Chlf., unl. in Ä.; die Lsgg. sind kons. violettstichigblau, verd. reinblau und zeigen schwachrote Fluorescenz; färbt Seide und tannierte Baumwolle etwas kräftiger und violettstichiger als Methylenblau. Mit kons. H_2SO_4 geht die Farbe unter Vertiefung in Violett und dann in Olivgrün über; Verd. mit W. stellt die ursprüngliche Nuance wieder her. HNO_3 (D. 1,4) erzeugt ein Grauviolett und weiter eine dichroitische Lsg.; mit kons. HCl wird die Lsg. tiefviolett, mit 10%iger NaOH zunächst violett, dann scheidet sich unter Entfärbung ein violettbrauner Nd. aus. NH_3 wirkt ähnlich, aber langsamer. Salzsaures $SnCl_2$ entfärbt sofort. $HgCl_2$ bewirkt bei größerer Konzentration violette Fällung. — Bromhydrat, $C_{16}H_{18}N_4S \cdot HBr + 2H_2O$; olivgrüne, messingglänzende Krystalle. — Jodhydrat, $C_{16}H_{18}N_4S \cdot HJ + 1^1/_2 H_2O$; wl., mattolivgrüne, violettdurchscheinende Nädelchen. — Chromat, blauschwarzer Nd. — Die graustichig violette Diazolsg. ist sehr unbeständig, verliert leicht N, und die Farbe geht wegen B. von Oxymethylenblau etc. nach Blau zurück. Sie gibt mit R-Salz einen violetten, all. Azofarbstoff, der von Seide und Wolle aus schwefelsaurem Bade aufgenommen wird und einen blauen Thiazinfarbstoff, der sich als Säurefarbstoff verhält. Der Azofarbstoff mit β-Naphthol löst sich schwer mit trübviolettblauer Farbe in W. und mit prächtig violettroter in kons. H_2SO_4. Auch mit Dimethylanilin in essigsaurer Lsg. scheint sich ein grünblauer Azofarbstoff zu bilden. — *Jodmethylenblau, Jodhydrat,* $C_{16}H_{16}JN_3S \cdot HJ$ (IV.), braunviolette, mkr. violettdurchschimmernde Nädel-

chen (aus sd. 95%igem A.); swl. in h. W., l. in h. Ä. und Aceton, Methylalkohol, Amylalkohol, Eg. und Chlf.; die Lsgg. sind alle von gleicher Nuance und fluorescieren schwach rot. Mit konz. H_2SO_4 und konz. HCl geht die blaue Farbe über ein graustichiges Blau in Olivgrün über; W. regeneriert die ursprüngliche Farbe, HNO_3 (D. 1,4) gibt ein Rotviolett und weiter ein Stahlblau. 10%iges NaOH gibt einen violettbraunen Nd. in rotvioletter Lsg., NH_3 wirkt ähnlich, nur bleibt die Lsg. blau. $SnCl_2$ entfärbt sofort. — $HgCl_2$-Salz; blauviolette Flocken. — *Verb.* $C_{28}H_{29}O_2N_6J_3S_2$ (VI.); entsteht durch Verkochen der Diazolsg. aus Aminomethylen-

V. 

VI. 

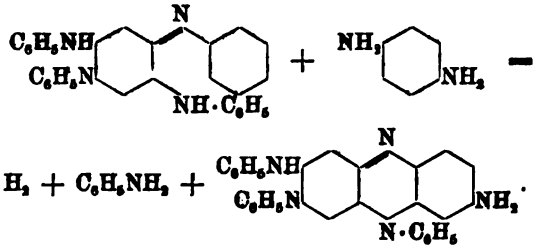
blau und Zusatz von KJ. Rotbraune, schlammige M., l. in W., A. und Eg. mit blauer Farbe und schwachroter Fluorescenz; färbt Seide und tannierte Baumwolle etwas violettstichiger als Methylenblau. Die Farbe geht mit konz. H_2SO_4 u. konz. HCl über Graublau in Grün über. W. stellt die blaue Farbe wieder her. HNO_3 (D. 1,4) gibt ein trübes Violettblau, NH_3 einen flockigen, violetten Nd., 10%ige NaOH entfärbt vollständig. $SnCl_2$ reduziert sofort. — $HgCl_2$-Salz; blaue Flocken.

Dinitrodimethylthionin (VII.); zur Darst. erwärmt man 20 g Methylenblau (oder auch Methylengrün) mit 100 ccm Essigsäure von 50% und 150 ccm HNO_3 von 36° Bé. bei 80—82°. Nitrat, $C_{14}H_{11}O_4N_5S \cdot HNO_3$; olivbraune Nädelchen. — Bromhydrat, $C_{14}H_{11}O_4N_5S \cdot HBr + 2H_2O$; flache, olivbraune Nädelchen (aus 25%iger Essigsäure + HBr). — Das Dinitrodimethylthionin ist in W. swl. mit blaurot dichroitischer Farbe ohne Fluorescenz, swl. in Methylalkohol u. A., ll. in Essigsäure mit zinnoberroter Fluorescenz, fast unl. in Amylalkohol, unl. in Chlf., wl. in Ä. (Base) mit gelbbrauner Farbe, in Anilin mit blutroter Farbe, die dann in Braun übergeht; l. smaragdgrün in konz. H_2SO_4; HNO_3 (D. 1,4) bewirkt Violett-, konz. HCl Stahlblau-, dann Grünblaufärbung; beim Verd. tritt die blutrote Farbe wieder auf. Aus der wss. Lsg. fällt durch NH_3 die braune Base aus, in der alkoh. tritt nur Braunfärbung ein. Die Base ist l. in Ä. mit brauner Farbe. Die zwei NO_2-Gruppen setzen die Basizität stark herab; beim Umkrystallisieren aus 25%iger Essigsäure ohne Mineralsäurezusatz entstehen beträchtliche Mengen der darin unl. amorphen Base; zers. sich beim Erhitzen unter Verpuffung, desgleichen das Nitrat (bei 240°); färbt Seide und tannierte Baumwolle kräftig mit braunstichig violetter Farbe an. Das Nitrat gibt mit Eg. und Zinkstaub den in W. sll. u. sl. oxydablen, z. B. mit $FeCl_3$, Leukokörper des *Diaminodimethylthionins*. Mit KBr entsteht das amorphe Farbstoffbromhydrat; das blauschwarze, amorphe Pulver ist l. in W., A. und Eg. mit blaugrüner Farbe und zieht grün auf Seide und tannierter Baumwolle. Konz. H_2SO_4 verursacht Umschlag der Farbe über Graugrün nach Braun; W. stellt die blaugrüne Farbe wieder her; konz. HCl macht zunächst grün, dann tritt Entfärbung ein; HNO_3 (D. 1,4) färbt gelbgrün; salzsaures $SnCl_2$ entfärbt sofort. NH_3 und 10%ige NaOH erzeugen unter Entfärbung violette Ndd. — $HgCl_2$-Salz; blaue Flocken. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 401—27. 26/11. 1907. Zürich.) BLOCH.

VII.

Ph. Barbier und **P. Sisley**, *Synthese des symmetrischen Phenylamidoazophenosafranins.* Erhitzt man ein äquimolekulares Gemisch von *Asophenin* u. p-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. 6—7 Stunden im Rohr auf 165°, so erhält man eine intensiv violettblau gefärbte Fl., welche man durch Wasserdampfdest. vom A. und von einer gewissen Menge Anilin befreit. Durch wiederholtes Ausfällen der resultieren-

den wss. Lsg. mit NaCl und Wiederauflösen des abgeschiedenen Farbstoffes in W., bis die Waschwässer durch einen Tropfen $K_2Cr_2O_7$-Lsg. nicht mehr gefärbt werden, erhält man das Chlorhydrat des *symm. Phenylanilinophenosafranins*, $C_{30}H_{22}N_4 \cdot 2HCl$, als dunkel gefärbtes, schwach metallisch reflektierendes Krystallpulver. $C_{30}H_{22}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, rotbraunes Pulver. Die B. dieses Seide und gebeizte Baumwolle in schön blauvioletten Tönen anfärbenden Indulins vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Ersetzt man das p-Phenylendiamin durch dessen asymm. Dimethyl- oder Diäthylderivat, so gelangt man zum *symm. Phenylanilinodimethyl-* oder *-diäthylphenosafranin*, in W. l. Farbstoffe von blaueren Tönen, als die nicht substituierten Farbstoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1185—87. [9/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Z. Treves u. G. Salomone, *Über die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Eiweißstoffe.* Bei der Wrkg. von HNO_2 auf die Eiweißkörper erfolgt keine Desamidierung; die dabei entstehenden Prodd. sind als Diazoderivate zu betrachten. Die Eiweißkörper können noch diazotiert werden, wenn sie auch zuerst lange Zeit der Wrkg. des 10%ig. NaOH unterworfen wurden. 50 g mit A. und Ä. wiederholt gewaschenes Eiweiß (MERCK) wurden in 200 ccm 10%ig. $NaNO_2$-Lsg. gebracht, dann die berechnete Menge verd. HCl hinzugefügt. Man erhält so einen schwach strohgelben erst nach längerer Zeit rötlich werdenden Körper. Nach der Fällung der Diazoderivate lassen sich keine eiweißartigen Körper aus der Fl. ausscheiden. Der strohgelbe Körper ist unl. in k., wl. in h. W., worin er auch teilweise zers. wird; unl. in k. und h. A., l. in Alkalilsg. mit tiefbrauner Farbe. Mineralsäure und Essigsäure scheiden aus dieser Lsg. eine weiße, flockige M. ab, die in Alkali l. ist u. eine ausgesprochene violette Biuretrk. gibt. Totaler Schwefelgehalt 1,66% (gegenüber 1,65% des nicht nitrosierten Albumins) und 0,298% labiler Schwefel. Zeigt alle Merkmale der Diazoderivate. Wird von Zinkpulver langsam reduziert, verbindet sich mit Naphtholen, Phenolen etc. unter Rotfärbung, zeigt die LIEBERMANNsche Rk.; mit H_2SO_4 und Tymol wird der Körper tiefgrün, nach und nach rotbraun, nach Zusatz von W. und Alkali rot. Zusatz einer alkoh. Lsg. von Paraphenylendiamin u. NaOH gibt eine beständige, gelbrötliche Farbe. Diazoalbumin gibt noch die Biuretrk., die man also kaum von der Ggw. der Gruppen $CO \cdot NH_2$ abhängig auffassen kann. Die anderen charakteristischen Eiweißrkk. bleiben auch erhalten. Weitere Vers. (näheres cf. Original) zeigen, daß das Eiweißmolekül gleichzeitig Schwefel in labiler Verb. Formaldehyd und Stickstoff zu fixieren vermag, so daß nicht dieselben im Eiweißmolekül vorhandenen Atomgruppen die entsprechenden Rkk. geben können. (Biochem. Ztschr. **7**. 11—23. 6/12. [29/9.] 1907. Turin.) RONA.

Y. Seo, *Über die Harnsäureverbindung der Nucleinsäure.* Die Unters. bildet eine Stütze für die Hypothese von MINKOWSKI (Verhandlungen des XVIII. Kongresses für die innere Medizin, Wiesbaden, 438), wonach die Paarung der Nucleinsäure

auf das Schicksal der Harnsäure im Organismus von Einfluß ist. Grundlage dieser Hypothese ist die Tatsache, daß aus einer alkal. Lsg. von nucleinsaurem Na und einer bestimmten Menge harnsaurem Na auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure die Harnsäure nicht ausfällt. Es gelingt dem Vf., aus dieser Lsg. mit $CuCl_2$ Cu-Salze zu erhalten, die nach ihrer Reinigung durch Auflösung in schwach saurem Na-Acetat und wiederholtem Ausfällen mit $CuCl_2$ Verbb. von konstantem N- und P-Gehalt lieferten. Dieser entspricht, bei Annahme der STEUDELschen Nucleinsäure formel (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 408; C. **1907**. I. 124—25) $C_{40}H_{55}N_{15}O_{26}P_4$, einer Verb. von 1 Mol.-Gew. Nucleinsäure mit 2 Mol.-Gew. Harnsäure. Beim Ausfällen der Nucleinsäure durch Eiweiß bleibt die Harnsäure in Lsg. In bezug auf die Hypothese von MINKOWSKI ergibt sich, unter Berücksichtigung der ermittelten Fällungsverhältnisse und der quantitativen Beziehungen der Nuclein- u. Harnsäure, daß beim Kaninchen bei der Injektion von Harnsäure mit Nucleinsäure stets sehr viel größere Harnsäuremengen im Harn ausgeschieden werden als bei der getrennten Injektion beider Substanzen zusammengenommen. Beim Hunde, bei dem das Allantoin als ein weiteres Umwandlungsprod. der Harnsäure wesentlich in Betracht kommt, scheint durch die Bindung an Nucleinsäure die Oxydationsfähigkeit der Harnsäure zu Allantoin erschwert zu sein, indem bei gleichzeitiger Injektion der Harn- und Nucleinsäure, die Allantoinausscheidung verringert wird, während sich im Urin mehr Harnsäure findet, als der Summe der nach getrennter Nuclein- u. Harnsäurezufuhr ausgeschiedenen Menge beträgt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 75—92. 18/12. 1907. Greifswald. Med. Univ.-Klinik.) ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

Georges Tanret, *Über die Inosite der Mistel.* Vf. fand in den frischen Beeren der Mistel neben reduzierenden und vergärbaren Zuckern 1,2% *i-Inosit* und 0,4% *rac. Inosit.* Es ist dies der erste Fall, daß ein rac. Zucker in einem lebenden Organismus angetroffen worden ist. Auch die Blätter der Mistel geben die SCHERERsche Rk. in sehr ausgeprägtem Maße, doch konnten aus 1 kg trockener Blätter nur 0,5 g Inosit isoliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1196—98. [9/12.* 1907].) DÜSTERBEHN.

Thomas B. Osborne und **Isaak F. Harris**, *Die Chemie der Proteinkörper des Weizenkornes.* Teil II. *Darstellung der Proteine in genügender Menge für die Hydrolyse.* (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 749—56. — C. **1907**. I. 484.) BLOCH.

Gertrud Tobler, *Über Anthocyane.* Sammelreferat über diesen Gegenstand. In chemischer Hinsicht wäre hervorzuheben, daß mindestens einige *Anthocyane* (eine Gruppe von Farbstoffen, die sich in außerordentlich großer Verbreitung im Zellsaft befindet) zu den stickstofffreien Glykosiden gehören. (Naturw. Rdsch. **22**. 652—54. 16/12. 1907.) RONA.

C. Hartwich, *Über den giftigen Sternanis.* Nach den Unterss. des Vfs. besteht kein Zweifel mehr an der Abstammung des giftigen Sternanis von Illicium religiosum. Verss. von **Cloëtta** ergaben, daß nicht der Samen, sondern das Perikarp giftig ist, und daß der giftige Bestandteil nicht die *Sikiminsäure*, sondern das *Sikimin* ist, wie schon EYKMANN nachwies. Titrationen mit $^1/_{10}$-n. NaOH von Abkochungen der Früchte ergaben, berechnet auf Sikiminsäure, für Illicium verum 3,41—8,51%, für Illicium religiosum 1,98—12,78%. Ferner behandelt Vf. eingehend die Unterscheidungsmerkmale des giftigen und des echten Sternanis und erörtert

den Grund für die Vermengung beider Pflanzen. Zum Schluß macht Vf. noch Bemerkungen über die Früchte der übrigen Arten der Gattung Illicium. Außer Illicium religiosum werden noch die beiden amerikanischen Arten als giftig bezeichnet. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 798—809. 21/12. [25/9.] 1907. Vortrag vor der Generalvers. des Schweiz. Apoth.-Ver. in Zürich.) HEIDUSCHKA.

A. Goris, *Über die chemische Zusammensetzung der Kolanuß.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 417.) Nachzutragen ist folgendes: Die Formel des *Kolatins* wird in der vorliegenden Abhandlung zu $C_8H_8O_4$ (l. c.: $C_8H_{10}O_4$) angegeben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. 645—48. November 1907.) DÜSTERBEHN.

Karl Windisch u. Wilhelm Jetter, *Über die Verbreitung der Diastase in den stärkemehlhaltigen Rohstoffen der Branntweinbrennerei. (Herstellung von Branntwein aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen ohne Verwendung von Mals.)* Vff. haben in einer großen Anzahl *stärkehaltiger Stoffe* den *Diastasegehalt* bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden abgewogene Mengen der gemahlenen oder zerriebenen Rohstoffe für sich eingemaischt, der entstandene Zucker mit Preßhefe vergoren und im Destillate der Alkoholgehalt ermittelt. Ferner wurden dieselben Substanzen, roh, gekocht oder bei Hochdruck gedämpft unter Zusatz von Darr- oder Grünmalz gemaischt u. vergoren. Ein Vergleich der Versuchsreihen ergab, wieviel Diastase in dem Rohstoff selbst vorhanden war. — Die Resultate sind etwa folgende: Roggen ist so reich an Diastase, daß sie fast die ganze rohe Stärke des Roggens zu verzuckern imstande ist; ohne Verwendung von Malz entsteht fast ebensoviel A. wie nach der Verzuckerung mit Malz. Rohe und verkleisterte Roggenstärke werden gleich gut verzuckert. Das diastasische Enzym des Weizenkorns u. des Buchweizens vermag nicht mehr die gesamte vorhandene Stärke zu verzuckern; noch weniger Diastase ist in Gerste, Hafer, Mais, Dari und Reis, am wenigsten in der Kartoffel enthalten. Bei den letztgenannten Substanzen wird die rohe Stärke viel weniger leicht verzuckert als nach der Verkleisterung. Topinamburknollen enthalten soviel *Inulinase*, daß sie ausreicht, alles darin enthaltene Inulin in Lävulose zu verwandeln. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **30**. 541—42. 12/12. 552—55. 19/12. 1907. Hohenheim. Technolog. Inst.) MEISENHEIMER.

Gabriel Bertrand, *Untersuchungen über den lähmenden Einfluß einiger Säuren auf die Laccase.* Ausführlichere Darlegung der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 340; C. **1907**. II. 998) mitgeteilten Ergebnisse. Es wird versucht, die Wrkg. der SS. mit den Neutralisierungswärmen in Zusammenhang zu bringen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1120—31. 5/12. 1907.) LÖB.

L. Arnould und A. Goris, *Über eine Farbenreaktion bei den Lactarien und Russuleen.* Sämtliche untersuchten Pilze gaben mit dem RONCERAYschen Vanillin-Schwefelsäurereagens eine rosa Färbung, zum wenigsten in der Hymeniumschicht; in erster Linie ist diese Färbung in den Basidien lokalisiert. Bei den Lactarien und Russuleen trat in der Mehrzahl der Fälle eine doppelte Färbung auf; die Basidien wurden stets rosa, gewisse Zellen des Hymeniums, die Cystiden und Laticiferen dagegen dunkelblau gefärbt. Von den untersuchten Lactarien zeigte nur der eßbare Lactarius volemus Fr. die blaue Farbenrk. nicht. Von den Russuleen gaben einige Arten die blaue Färbung der Cystiden ebenfalls nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1199—1200. [9/12.* 1907].) DÜSTERBEHN.

E. Demoussy, *Einfluß des Feuchtigkeitsgrades der Luft auf die Konservierung*

der Samen. Vf. hat eine Reihe von Samen bei 25° monatelang in verschlossenen Gefäßen in Luft von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt aufbewahrt und ihre Keimfähigkeit von Monat zu Monat geprüft. Die Resultate waren folgende: Sobald der Feuchtigkeitsgehalt bei 25° 0,7 (= 2,16 mm) überstieg, gingen sehr viele der Samen rasch zugrunde; die Cruciferen waren die widerstandsfähigsten. In minder feuchter Luft war die Konservierung eine bessere; wesentliche Verluste traten noch auf bei Kerbel-, Mohn- und Fingerhutsamen, welche als die einzigen eine merkliche Abnahme in trockener Luft erkennen ließen. Der als leicht verderbend bekannte Pasternaksamen ließ sich noch ziemlich gut erhalten, wenn der Feuchtigkeitsgehalt unter 0,3 (= 7,2 mm) war. Reis war, obgleich er in den Reisfeldern nur unter einer sehr hohen Schicht W. keimen kann, in sehr feuchter Luft nicht widerstandsfähiger als die übrigen Samen. — Im Anschluß hieran bestätigte Vf. die Beobachtung von TAKAHASHI, wonach der Reis zum Keimen keinen O braucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1194—96. [9/12.* 1907].) DÜSTERBEHN.

E. Stahl, *Über das Vergilben des Laubes.* Vorläufige Mitteilung. Auf Grund der bisher vorliegenden Vers. zur Erklärung der herbstlichen Verfärbung der Blätter, glaubt Vf. annehmen zu dürfen, da eine Zunahme des grünen Farbstoffes in den ausdauernden Teilen des Sprosses nicht wahrzunehmen ist, daß er in der sich verfärbenden Spreite eine Zers. erleidet, wobei seine Zers.-Prodd. entweder in dem aus dem Verbande sich loslösenden Blatte zurückbleiben, oder aber in die ausdauernden Teile behufs weiterer Verwendung auswandern. Der aus weniger kostbarem Material sich aufbauende Anteil entsteht, wenn auch in geringerer Menge auch bei Lichtabschluß. Die B. des zum Teil aus wertvolleren Elementen aufgebauten grünen Bestandteiles ist direkt an die Ggw. von Licht gebunden. Es lassen sich also die Zurückhaltung in der B. des Chlorophyllgrüns bei im Dunkeln entwickelten Organen, die Entfernung desselben aus den dem Absterben entgegengehenden Teilen unter dem gemeinsamen Gesichtspunkte der Sparsamkeit betrachten. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **25**. 530—34. 24/12. [18/11.] 1907.) BRAHM.

A. Murinow, *Einfluß des Lichtes und der Feuchtigkeit auf die Zusammensetzung der Pflanzen.* Vorläufige Mitteilung. In einer Reihe von Tabellen veröffentlicht Vf. die von ihm ausgeführten Unterss. Bestimmt wurde die Länge der Internodien, die Trockensubstanz, Asche, Gesamt-N, Eiweiß-N u. die Acidität. Es wurden grüne und etiolierte Pflanzen untersucht. Die grünen Pflanzen waren an sämtlichen Bestandteilen reicher als die etiolierten, ebenso zeigten die Pflanzen, die in wasserdampfreicher Atmosphäre wuchsen, einen höheren Gehalt der Bestandteile. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **25**. 507—9. 24/12. 1907. [3/1. 1908.] Halle. Univ. Botan. Inst. Chem. Lab.) BRAHM.

W. Lubimenko, *Über die Schwankungen des Trockengewichts bei den höheren Pflanzen bei verschiedenen Lichtstärken.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 516; C. **1906**. II. 1574.) Früheren Beobachtungen des Vfs. zufolge ist die für die Inkorporierung der organischen Stoffe günstigste Lichtstärke eine relativ schwache und in den meisten Fällen für eine ausgeprägte Chlorophylltätigkeit unzureichend. Es fragte sich nun, wie sich in dieser Beziehung eine grüne Pflanze verhalten würde, welcher nur die Assimilationsprodd. des Chlorophylls zur Verfügung stehen. Wahrscheinlich wird diese Pflanze, welche im Freien einer wechselnden Belichtung ausgesetzt ist, die relativ starke Sonnenbestrahlung zu einer Zers. der CO_2 ausnutzen, um bei einer für diese Arbeit unzureichenden Belichtung die in den Blättern aufgehäuften Kohlehydrate zu inkorporieren. Diese doppelte Rolle des Lichtes müßte in der von der Pflanze erzeugten Menge an Trockensubstanz zum Ausdruck

kommen. Wie direkte Verss. an Avena sativa, Larix europaea und Pinus pinea ergaben, nimmt die B. von Trockensubstanz durch die grüne Pflanze in der Tat mit wachsender Lichtstärke bis zu einem Maximum zu, um dann abzunehmen. In der Mehrzahl der Fälle liegt das Optimum der Belichtung unterhalb der natürlichen Sonnenbestrahlung, welche die Pflanze während eines hellen Sommertages empfängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1191—94. [9/12.* 1907].) DÜSTERBEHN.

K. Bürker, *Blutplättchenzerfall, Blutgerinnung und Muskelgerinnung.* In einer früheren Arbeit (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **102**. 36; C. **1904**. I. 1450) zeigte der Vf., daß der Zerfall der Blutplättchen maßgebend für die Blutgerinnung ist, u. daß hierfür gleichgültig ist, was mit anderen Elementen des Blutes geschieht. Zur Konstatierung dieses Parallelismus war am besten das Verhalten gegen bestimmte chemische Stoffe geeignet. Vf. untersucht den Einfluß derselben Stoffe auf die Muskelgerinnung und stellt fest, daß parallel mit der Wrkg. auf den Blutplättchenzerfall und die Blutgerinnung eine Verstärkung der Reizwrkg. auf die Muskeln geht, indem in den untersuchten Lagg. sowohl bei Zimmertemperatur als bei allmählichem Erwärmen auf 40° raschere und stärkere Kontraktion der Muskeln stattfindet als bei Kontrollmuskeln in äquimolekularer NaCl-Lsg. Neben dieser Reizwrkg. zeigt sich ein Einfluß auf die Muskelgerinnung derart, daß in den gerinnungshemmenden Lagg. die Muskeln klar und durchsichtig bleiben, während Kontrollmuskeln in NaCl-Lsg. sich weißlich trüben. Vf. sieht die wesentliche Bedingung für die Reizwrkg. und Gerinnungshemmung in den Ca-fällenden Eigenschaften der wirkenden Lagg. und in einer modifizierenden Wrkg. der Ca-Salze auf die Ausfällung der Kolloide. (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 651. 28/12. [4/12.] 1907. Tübingen.) ABDERHALDEN.

H. J. Hamburger und **E. Hekma**, *Quantitative Studien über Phagocytose. Einfluß von Wasserentziehung.* Steigerung der osmotischen Konzentration des Blutserums macht sich in sehr nachteiliger Weise auf das phagocytäre Vermögen geltend; nach Zurückführung der Zellen in ihr eigenes normales Serum kehrt das phagocytäre Vermögen wieder ganz oder teilweise zurück. In 0,9%iger NaCl besitzt das phagocytäre Vermögen fast dieselbe Größe wie im Serum. Unter dem Einfluß von schwächeren und stärkeren NaCl-Lagg. nimmt dasselbe bedeutend ab, selbst noch bedeutender als im damit isosmotisch gemachten Serum. Die durch die Anisotonie des Serums herbeigeführte Abnahme des phagocytären Vermögens muß größtenteils dem geänderten Wassergehalt der Zellen zugeschrieben werden. (Biochem. Ztschr. **7**. 102—16. 6/12. [14/11.] 1907. Groningen. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Leonor Michaelis, *Die Eiweißpräzipitine.* Sammelreferat. (Naturw. Rundsch. **23**. 3—6. 2/1.) RONA.

Ludwig Hirschfeld, *Untersuchungen über die Hämagglutination und ihre physikalischen Grundlagen.* Bei allen untersuchten Blutarten zeigen die n. Sera der verschiedenen Tierspezies in ihrer agglutinierenden Kraft die gleiche Reihenfolge; gegenüber allen untersuchten Seris weisen die verschiedenen Blutarten die gleiche Skala der Agglutinabilität auf. Der *Agglutinationseffekt* ist daher eine „additive" Größe, zusammengesetzt aus der agglutinierenden Kraft des Serums u. der Agglutinabilität der Blutkörperchen. Die gleiche Reihenfolge der Agglutinabilität der Blutarten findet sich beim Abrin. — Gegenüber anorganischen Kolloiden und dreiwertigen Salzen kommen die Differenzen in der Agglutinabilität der Blutkörperchen nicht zum Ausdruck. Die Ionen der zweiwertigen Metalle wirken um so besser agglutinierend, je kleiner ihre Entladungsspannung ist. Die Unterschiede

in der Agglutinabilität der Blutarten sind am stärksten bei Salzen mit hoher Entladungsspannung ausgeprägt. Die Reihenfolge in Agglutinabilität der Blutarten ist bei Zn-Salzen mit der bei Serum und Abrin beinahe identisch, während bei den Salzen mit niedriger Entladungsspannung die Reihenfolge von der bei Serum und Abrin abweicht.

Die Blutkörperchen werden als elektrisch geladene Teilchen aufgefaßt, die ihre Ladung mit einer gewissen Haftintensität festhalten. Dieselbe Vorstellung ist auf die Teilchen des in kolloidaler Lsg. befindlichen Agglutinins anwendbar. Unter diesen Gesichtspunkten stellt sich die Agglutinationshöhe als eine Funktion der Haftintensitäten der Blutkörperchen und des Agglutinins dar. Daher läßt sich auf den Agglutinationsvorgang die Theorie von ABEGG und BODLÄNDER über den Zusammenhang zwischen der Ionenlöslichkeit und Elektroaffinität anwenden. Die schlecht agglutinablen Blutkörperchen von Rind, Ziege und Hammel sind auch gegen das Hämolysin des Kobragiftes unempfindlich. (Arch. f. Hyg. **63**. 237—86. Warschau. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

St. H. Vernon, *Bedingungen zur Unterhaltung maximaler Gewebsatmung bei künstlichen Durchströmungsversuchen.* Bei 11-stdg. Durchströmung einer frischen Kaninchenniere mit LOCKEscher Lsg. (0,9% NaCl, 0,02% $CaCl_2$, 0,02% KCl, 0,01 bis 0,03% $NaHCO_3$) vermindert sich die Respirationsfähigkeit des überlebenden Organes auf $^1/_3$—$^1/_2$ des ursprünglichen Wertes. (Journ. of Physiol. **35**. 53.) Vf. untersucht den Einfluß verschiedener Stoffe auf die Respirationstätigkeit der ausgeschnittenen Kaninchenniere. Verschiedene Salzlsgg. (RINGER, LOCKE, ABDERHALDEN) zeigen keine großen Differenzen, doch allgemein ein Optimum für 0,02% $NaHCO_3$. Zugabe von 2% Kaninchenblutserum erzielt annähernde Konstanz einer maximalen Respirationstätigkeit für die 11-stdge. Durchströmungsdauer. Schafblutserum unterhält die Gewebsatmung etwas weniger stark, Eiweiß ist bedeutend weniger wirksam. Ganz unbedeutend ist der Einfluß von verd. Milch. WITTEsches Pepton ist in höheren Konzentrationen schädlich, unterhält aber in geringerer Konzentration die CO_2-Entw. ebenso wirksam wie die Serumproteine. Proto- u. Deuteroalbumosen und Antipepton bewirken eine starke Depression der Gewebsatmung, halten diese dann aber auf einem Maximum. Zusatz von Glycylglycin gewährt einen kleinen Vorzug gegenüber den reinen Salzlsgg., in noch verminderterem Maße tun dies auch die Aminosäuren (Leucin u. Glykokoll). Deutliche Verbesserung wird durch Zusatz von Harnstoff zur Salzlsg. erzielt. Das beste Durchströmungsmittel für ausgeschnittene Organe wäre demnach LOCKEsche Lsg. + 2% Blutserum + ein kleineres Quantum gewisser anderer Bestandteile, die für verschiedene Organe verschieden sind (für Niere: Harnstoff, für Herz: Dextrose). (Journ. of Physiol. **36**. 81—93. 29/11. 1907. Oxford. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

C. C. Guthrie u. **F. H. Pike**, *Die Beziehung der Aktivität des ausgeschnittenen Säugetierherzens zu dem Druck in den Randgefäßen und zu seiner Ernährung.* Nach ausführlicher Beschreibung der Methodik, der Herst. der benutzten Lagg. glauben Vff. aus ihren Verss. schließen zu dürfen, daß die Steigerung des Druckes in den Randgefäßen eine Steigerung der Amplitude und der Höhe der Schläge im ausgeschnittenen Säugetierherzen bedingt. Die Steigerung fällt auch noch mit Temperaturschwankungen zusammen. Das Optimum der Temperatur liegt bei 35—37,5°. Bei 39—40° tritt Stillstand ein, das Herz kann sich aber wieder erholen. Defibriniertes Blut oder Serum, mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. verdünnt, sind die besten Fll. zur Durchströmung des ausgeschnittenen Säugetierherzens. Von Blutkörperchen freies Serum eignet sich besser, als Blutkörperchen frei von Serum auf den gleichen Gehalt verdünnt. Milch, durch HCl vom Casein befreit und mit 3 Volumina 0,9%ig.

NaCl-Lsg. verd., gibt ähnliche Resultate wie Serumlsgg. Anorganische Salzlsgg. erhalten die Aktivität des Säugetierherzens nicht so lange, als eiweißhaltige Lsgg. Wss. Extrakte von Serumsalzen und erhitzte Milch verhalten sich ähnlich wie anorganische Lsgg. Durch Eiweißlsgg. gelingt es, das durch anorganische Salze zum Stillstand gebrachte Herz wieder zu aktivieren. Eine Zirkulation in den Capillaren der Randgefäße genügt, um den Herzschlag im ausgeschnittenen Säugetierherz herbeizuführen. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 14—38. 1/2. 1907. Chicago. Univ. Hull. Physiol. Lab.) BRAHM.

A. Goris und **Mascré**, *Gemischter Stein aus Calciumoxalat und -phosphat.* Der 1,20 g schwere Harnstein war durch Auflagerung von Calciumoxalat und Calciumphosphat auf ein zentrales Blutgerinsel entstanden. 0,420 g lieferten bei der Analyse 0,1066 g P_2O_5, 0,100 g Oxalsäure und 0,152 g CaO. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. 667—68. November 1907. Paris. Hospital HÉROLD.) DÜSTERBEHN.

H. H. Alcock u. **G. Roche Lynch**, *Über die Beziehungen zwischen physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der Nerven.* I. Teil. Vff. setzen sich die Aufgabe, durch das Studium der physikalischen und chemischen Konstitution der Nerven eine Erklärung der elektrischen Eigenschaften zu finden. Dieser 1. Teil derartiger Unterss. enthält quantitative Angaben über Wasser- u. Chlorgehalt verschiedener Nerven. Der Wassergehalt variiert bei verschiedenen Tieren derselben Spezies u. bei verschiedenen Nerven desselben Tieres. Er ist durchschnittlich für die markhaltigen Nerven der Katze 67,3%, des Hundes 69,7%, der Ziege 75,4% und des Pferdes 69,3%, für die marklosen Nerven des Pferdes 81,2%. Der durchschnittliche Chlorgehalt (0,23%) ist derselbe für markhaltige u. marklose Nerven des Pferdes, eine Tatsache, die der Annahme von MACALLUM und MENTEN (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 165; C. **1906**. I. 773) widerspricht. Vff. untersuchten ferner das Verhalten der Nerven in Salzlsgg. und fanden durch Best. des Gewichtsverlustes, bezw. der Gewichtszunahme, daß für die Nerven der Katze eine 1,16%ige NaCl-Lsg. annähernd isotonisch ist, eine 1,17%ige NaCl-Lsg. ist hypertonisch (der Nerv erleidet in der Lsg. Gewichtsverlust durch Wasserabgabe.) Die Wrkg. von äquimolekularen KCl- u. NaCl-Lsgg. ist eine verschiedene, $^1/_8$-n. NaCl-Lsg. ist hypertonisch, $^1/_8$-n. KCl-Lsg. hypotonisch; verschiedene Nerven desselben Tieres zeigen geringe, ihrer verschiedenen Zus. entsprechende Differenzen. (Journ. of Physiol. **36**. 93—103. 29/11. 1907. London. Physiol. Lab. of St. Mary's Hospital.) ABDERHALDEN.

L. Popielski, *Die Sekretionstätigkeit der Bauchspeicheldrüse unter dem Einfluß von Salzsäure und Darmextrakt (des sogenannten Sekretins).* Ausführliche experimentell-kritische Prüfung der Angaben und Verss. von BAYLISS u. STARLING über das Sekretin, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **120**. 451—91. 16/12. 1907. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmak. der Univ.) RONA.

W. Mazurkiewicz, *Die festen Bestandteile des Bauchspeichels und die Theorie der Sekretionsfähigkeit des Pankreas.* Der Gesamtgehalt des Pankreassaftes an festen Bestandteilen schwankt in umgekehrtem Verhältnis zu der wechselnden Absonderungsgeschwindigkeit des Saftes. Es gibt keinerlei zweckmäßige Anpassung der Drüse in dieser Richtung an die Art der Nahrung. Der Gehalt an festem Rückstand verändert sich in weiten Grenzen bei jedem Nahrungsmittel (Brot, Fleisch, Milch) nicht nur in den verschiedenen Verss., sondern auch im Verlaufe eines und desselben Experiments. — Der Gehalt an festen Bestandteilen hängt von der Reizstärke ab und steht in umgekehrtem Verhältnis zu derselben. Der vollkommen

reine, durch eine Kanüle gesammelte Bauchspeichel beträgt im Maximum 3,74%, der ohne Kanüle aufgefangene, nicht filtrierte 5,84% feste Bestandteile. Die Menge des festen Rückstandes bei höchster Reizstärke beträgt 0,92%, das ist fast so viel wie die Aschenmenge des Blutserums. Die Menge der Mineralbestandteile ist in jedem Bauchspeichel eine ganz bestimmte Größe 0,9%. Aus der Gesamtheit der Befunde folgt, daß der Pankreassaft im Filtrat des Blutserums ist u. das Pankreas ein Filter, das die organischen (Eiweiß-)Bestandteile des Serums in um so größerer Menge zurückhält, je größer die Absonderungsgeschwindigkeit ist. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 75—113. 30/12. 1907. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmakol. der Univ.) RONA.

A. Etard und **A. Vila**, *Bedingungen der Hydrolyse der Protoplasmidien.* Vff. besprechen die Versuchsbedingungen für eine zweckmäßige Ausführung der Hydrolyse. Es müssen zunächst die an der Hydrolyse beteiligten Stoffe des Organismus, wie SS. und Basen, entfernt werden. Bei einem mitgeteilten Vers. ließen sich Beziehungen des Zustandes nach der Hydrolyse zu dem vor derselben nicht feststellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1217—19. [9/12.* 1907].) LÖB.

August Krogh, *Über die Prinzipien der exakten Respirationsversuche. Einige Bemerkungen an Dr. Oppenheimer.* Vf. erörtert die Fehlerquellen bei den Respirationsversuchen von C. OPPENHEIMER und bespricht ausführlich ihre Beseitigung. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Der Fehler der Gasanalysen kann so weit herabgesetzt werden, daß Versuche mit einem App von 200 l anstellbar sind, ohne größere Fehler als 10 ccm zu erhalten. Wird ein Vers. dann nur über einen so großen Zeitraum ausgedehnt, daß der O-Verbrauch 100 l beträgt, so hat man eine Genauigkeit von $^1/_{10\,000}$ des aufgenommenen Sauerstoffs. (Biochem. Ztschr. **7**. 24—37. 6/12. [30/9.] 1907. Kopenhagen. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

G. Mansfeld, *Das Wesen der sogenannten Lipolyse.* Verschiedene Forscher hatten gefunden, daß beim Durchleiten von Luft durch ein Gemisch von Blut und Fettemulsion ein Teil des Fettes fermentativ in dialysierbare Stoffe gespalten wird. Vf. findet bei der Unters. einer Ascites-Lipaninemulsion, daß eine derartige fermentative Zers. nicht erfolgt. Die Ursache des auch von ihm beobachteten Fettverlustes ist die B. von Fetteiweißverbb. Geht der Fettbest. eine Spaltung der Eiweißfettverbb. voraus (Best. nach LIEBERMANN-SZEKELY, Pepsinverdauung), so wird kein Fettverlust beobachtet. (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 666. 28/12. [6/12.] 1907. Budapest. Pharmakol. Inst.) ABDERHALDEN.

A. P. Mathews, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Chemie der Zellteilung, Reife und Fruchtbarkeit.* Zwecks Aufklärung der bei der mitotischen Zellteilung sich abspielenden chemischen Vorgänge benutzte Vf. die Eier von Seesternen (Asterias Forbesii) und Seeigel (Arbacia punctulata). Das Einsetzen der Reife der Seesterneier besteht in der Auflösung der Kernmembrane in dem Moment, wenn das Keimbläschen der Eioberfläche am nächsten liegt. Die Auflösung der Zellwandung wird durch die Ggw. von O im Seewasser bedingt. Bei der Auflösung der Kernwandung mischen sich mit Ausnahme einer winzigen Partie alle Bestandteile des Keimbläschens mit dem Cytoplasma. Gleichzeitig mit dieser Vermischung verlaufen physikalische und chemische Veränderungen. Das reife Ei wird trübe und stirbt nach 10 Stdn. ab. Eier, bei denen das Keimbläschen intakt bleibt, sind tagelang lebensfähig. Das rasche Absterben des reifen Eies wird verzögert, falls O keinen Zutritt dazu hat. Wahrscheinlich tritt eine Oxydase aus dem Zellkern

in das Cytoplasma über unter Zerstörung des Keimes. Das Cytoplasma des reifen Seesterneies kann entweder bei Hinzutritt von Sperma neue Seesterne bilden, oder wenn es einer Dehydratation unterworfen wird. Das Cytoplasma von reifen Seestern- und Seeigeleiern bildet nur bei Ggw. von O größere Seesterne. Die sternförmigen Körperchen trüben sich oder verschwinden beim Fehlen von O, bei Chiningaben, bei Ätherzusatz oder bei Kälte. Bei O-Zutritt treten dieselben wieder auf. Nach Ansicht des Vfs. benötigt das Sperma zur Entw. eines Seesterns O-haltiges Cytoplasma von passender, oxydasehaltiger Zus. Die sternförmigen Körperchen sind das Prod. der Kernsubstanz, einer Oxydase und des freien O. Die Kernsubstanz ist anscheinend ein stark reduzierender Körper. Daher liegen auch die Centrosome in der Zelle an der Stelle, wo die Reduktion am stärksten ist. Die chemische Grundlage der Zellteilung ist wahrscheinlich ein Respirationsprozeß, u. die Astralkörperchen bilden eine bestimmte Region, wo die größte Reduktion stattfindet. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 89—111. 1/2. 1907. Woods Holl. Mass. Marine Biolog. Lab.) BRAHM.

Yves Delage, *Die Prioritätsansprüche von Loeb in der Frage der künstlichen Parthenogenese.* Gegenüber den Bemerkungen LOEBs (S. 275) hält Vf. seine Ergebnisse und die Priorität seiner Beobachtungen aufrecht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1118—21. [9/12.* 1907].) LÖB.

E. P. Cathcart u. **J. B. Leathes**, *Die Beziehung zwischen der Ausscheidung der Harnsäure aus der Größe der Wärmeproduktion im Organismus.* Unter Einhaltung einer bestimmten Diät stellten Vff. eine Reihe von Verss. an, um zu zeigen, wie die Rückwrkg. beim Verlust von Wärme einerseits und die durch normale Muskelarbeit erzeugte Wärme andererseits den Harnsäuregehalt im Urin beeinflussen. Vff. konnten nachweisen, daß ein wichtiges Moment für die B. der Harnsäure und deren Auftreten im Harn die Rk. des Organismus auf den Wärmeverlust ist. Der größte Teil der endogenen Harnsäure scheint ein chemischer Ausdruck der Intensität dieser Rk. zu sein. Letztere scheint eine Art Aktivität in sich zu schließen, die durch freiwillige Muskelbewegungen bestimmt wird. Aus den Verss. ist es nicht möglich, den Schluß zu ziehen, daß diese Aktivität, für welche die Harnsäureausscheidung den chemischen Ausdruck darstellt, außer der Wärmeproduktion einen anderen physiologischen Ausdruck findet, bedingt durch den gesteigerten Wärmeverlust. Einzelheiten sind in den beigegebenen Tabellen enthalten u. im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 541—45. 18/11. [27/6.] 1907. Lister Inst. of Preventive Medicine.) BRAHM.

W. Boldyrew, *Der Übertritt des natürlichen Gemisches aus Pankreassaft, Darmsaft und Galle in den Magen. Die Bedingungen und die wahrscheinliche Bedeutung dieser Erscheinung.* Bei fettreichen Nahrungssorten, bei übermäßigem Säuregehalt des Mageninhaltes und bei andauerndem Hunger ergießt sich in den Magen eine natürliche Mischung von Pankreassaft, Darmsaft und Galle. Bei Fettnahrung erfolgt die Verdauung im Magen zum größten Teil durch die Fermente des Pankreassaftes. Bezüglich anderer Einzelheiten, namentlich in bezug auf die praktische Verwertung dieser Befunde bei der Beurteilung des Mageninhaltes im gesunden und im kranken Zustande cf. Original. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 13—53. 30/12. 1907. St. Petersburg. Physiol. Abt. des Inst. f. exp. Medizin.) RONA.

E. Gley, *Wirkung der Fischtoxine auf das Nervensystem gegen sie immunisierter Tiere. Beitrag zur Immunitätslehre.* Das Zentralnervensystem von Tieren, die gegen Aalserum immunisiert waren, besitzt keine oder äußerst geringe Immunität.

Dieselbe scheint nur im Blute aufzutreten, wo die Toxine zur Neutralisation die Antitoxine vorfinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1210—12. [9/12.* 1907].) LÖB.

René Lauwens, *Exstirpation des Duodenum.* Vf. teilt mit, daß bei seinen Versa. bei Hunden nach totaler Duodenumexstirpation (vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **119**. 227. 295. 297; C. **1907**. II. 1540) keine dauernde Glucosurie vorhanden war, obgleich die Tiere, resp. 14, 10 u. 13 Tage gelebt haben. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **120**. 623—25. 16/12. [3/11.] Berlin.) RONA.

H. E. Eggers, *Der Rhythmus des Sinus venosus von Schildkröten in isotonischen Lösungen von Nichtelektrolyten.* Isotonische Lagg. von Zucker, Harnstoff und Glycerin haben ungefähr dieselbe Primärwrkg. auf den Sinus venosus des Schildkrötenherzens wie auf das Limulusherzganglion oder das ganze Limulusherz. Diese Tatsache neigt im Hinblick auf die weitere Tatsache, daß diese Lagg. nur eine Depressionswrkg. auf den Limulusherzmuskel ausüben, zu der Annahme, die Neurogenische Theorie für das Vertebratenherz zu stützen. Das letzte Aufhören des Sinusrhythmus in isotonischen Lagg. dieser Nichtelektrolyten wird bedingt durch direkte Einw. der letzteren auf die Zellen. Die Dauer des Rhythmus in irgend einer dieser Lagg. ist nämlich von der Beschaffenheit des Sinus abhängig und steht in keinem direkten Verhältnis zu der Höhe der Diffusion der Blutsalze in die spezifische Lag. oder zu der Höhe der Diffusion der spezifischen Nichtelektrolyte in W. oder $^1/_8$-n. NaCl-Lag. Es ist unzulässig, wenigstens für das Herzgewebe anzunehmen, daß einige dieser Nichtelektrolyte ohne Wrkg. auf das Gewebe sei. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 64—70. 1/2. 1907. Chicago. Univ. Hull. Phys. Lab.) BRAHM.

A. P. Mathews, *Eine sichtbare pharmakologische Fernwirkung durch Metalle und Metalloide.* Vf. konnte bestätigen, daß metallisches Ag u. Cu reife Echinodermeneier beeinflussen, Membranen zu bilden. Nur die den Metalldrähten benachbarten Eier werden beeinflußt. Auch Hg, J, Br bewirken diese Membranbildung. Fe, Ni, Pb, Sn, Pt u. Au sind ohne Wrkg. H ist fraglich, Hg wirkt nur bei sehr empfindlichen Eiern. Die Veränderung in den Eiern ist eine polare. Die Membranen erscheinen zuerst, und dann erfolgt erst die Verflüssigung, und zwar bei Metallen auf der denselben zugewandten Seite des Eies, bei Metalloiden auf der abgewandten Seite desselben. Bei Metallen zeigt sich eine schwache Koagulation auf der abgewandten Seite des Eies, bei Metalloiden eine starke Koagulation bei der denselben zugewandten Seite. Die polare Natur der Veränderung, die Geschwindigkeit, mit der dieselbe auftritt, und die Übereinstimmung, mit den durch elektrische Einflüsse hervorgerufenen Veränderungen, sprechen für eine elektrische Natur dieser Wrkgg. Vf. erklärt sich die Wrkg. derartig, daß dieselbe durch die B. eines elektrostatischen Feldes bedingt wird, welches eine Scheidung der Ionen im Ei hervorruft. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 39—46. 1/2. 1907. Chicago. Univ. Lab. of Biochemistry and Pharmacologie.) BRAHM.

A. P. Mathews, *Die Ursache der pharmakologischen Wirkung der Ammoniumsalze.* Vf. erklärt das von den übrigen anorganischen Salzen abweichende Verhalten der Ammoniumsalze wie folgt: Ammoniumsalze dissoziieren hauptsächlich in NH_4-Ionen und in die zugehörigen Säureionen. Ferner dissoziieren dieselben hydrolytisch, so daß in allen Lagg. ein kleiner Gehalt an freier S. u. freiem Ammoniumhydrat vorhanden ist. Die Menge dieses unzersetzten Ammoniumhydrats in Ammoniumlagg. bedingt die pharmakologische, besonders die stimulierende Wrkg. derselben. Auch die kräftige Wrkg. der freien Alkaloide im Gegensatz zu deren Salze

erklärt sich Vf. auf dieselbe Weise. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 58—63. 1/2. 1907. Chicago. Univ. Lab. of Biochemistry and Pharmacologie.) BRAHM.

M. Ascoli u. **G. Izar**, *Beeinflussung der Autolyse durch anorganische Kolloide.* 3. Mitteilung. *Wirkung von Giften.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **6**. 192; C. **1907**. II. 1643.) Aus den Unterss. der Vff. ergibt es sich, daß die folgenden Verbb.: Blausäure, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, J, arsenige Säure, Kohlenoxyd, Salzsäure, Chlorammonium, Salpetersäure, Kaliumchlorat, phosphorige Säure, Natriumnitrit, Schwefelkohlenstoff, Oxalsäure, mit wenigen Ausnahmen (Chlorammonium) die Fähigkeit besitzen, die beschleunigende Wrkg. elektrisch hergestellten kolloidalen Ag auf die Leberautolyse in verschiedenem Maße herabzusetzen, bezw. aufzuheben. Ferner erwies sich auch hier die aktivierende Wrkg. des kolloidalen Ag als erholungsfähig. (Biochem. Ztschr. **7**. 142—51. 6/12. [21/10.] 1907. Pavia. Inst. f. spez. Pathol. der K. Univ.) RONA.

L. Ostermann, *Toxikologischer Vergleich zwischen Chinosol, Lysol und Kresol.* Die Ausführungen wenden sich gegen die Arbeit von TH. WEYL (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **34**. Heft 1; C. **1907**. II. 2070). Sie stellen die von letzterem aufgestellte Behauptung, daß der Chinosolverkauf wegen der Giftigkeit des Präparates in gleicher Weise geregelt werden müßte, wie der des Lysols, in Zweifel, betonen die Ungiftigkeit des Chinosols u. besonders dessen entwicklungshemmende u. desinfizierende Eigenschaften. (Chem.-Ztg. **32**. 23. 4/1. 1908. [21/12. 1907.] Hamburg.) PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Die Wirkung verschiedener chemischer Agentien auf das Wutvirus.* Die lyssatötende Wirkung der organischen SS. (Essigsäure, Zitronensäure, Milchsäure) ist ungefähr die gleiche (1 : 675), die der Salicylsäure stärker (1 : 1020), noch wirksamer stellen sich einige Mineralsäuren. NaFl wirkte bei 1 : 766, $KMnO_4$ bei 1 : 520, NH_3 bei 1 : 2100, Na_2CO_3 1 : 105, Alaun bei 1 : 93, NaCl bei 1 : 8. $CuSO_4$ wirkte (bei 1 : 26000) kräftiger als alle vorher erwähnten Stoffe. Nach dem $HgCl_2$ (1 : 131000) übten einige Ag-Salze die energischste Wrkg. aus, z. B. Takiol (AgFl, bei 1 : 67000), $AgNO_3$ 1 : 13500, Ichthargon bei 1 : 33000, Collargol bei 1 : 10200, Largin und Argonin bei 1 : 1350, Protargol bei 1 : 1000. Ermophenil, ebenfalls eine Hg-Verb., wirkte erst bei 1 : 1350. H_2O_2 wirkte sehr schwach (1 : 20), Chlf. bei 1 : 67, Thymol bei 1 : 1350, Carbolsäure bei 1 : 420, Isoform 1 : 220, Chininbisulfat bei 1 : 220, Larycith III bei 1 : 10000, Malachitgrün bei 1 : 2600, Methylenblau 1 : 340. (Arch. f. Hyg. **63**. 315—30. Sassari. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Wohl, *Die neueren Ansichten über den chemischen Verlauf der Gärung.* (Biochem. Ztschr. **5**. 45—64. — C. **1907**. II. 1803.) MEISENHEIMER.

A. Conte und **L. Faucheron**, *Gegenwart von Hefen in dem Fettkörper verschiedener Schildläuse.* Aus weiblichen Schildläusen (Lecanium hemisphericum) läßt sich eine auf natürlichen und künstlichen Nährböden reichlich vegetierende Hefeart züchten, die wahrscheinlich in Symbiose mit den Schildläusen auftritt und vielleicht an der Bearbeitung der Diastasen der letzteren teilnimmt. Die Hefezellen dringen in die fetthaltigen Teile der Cocciden ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1223—25. [9/12.* 1907].) LÖB.

F. W. Pavy und **H. W. Bywaters**, *Über Glykogenbildung durch Hefe.* Der Verlauf der von verschiedenen Forschern konstatierten B. von Glykogen aus Zucker durch die Wrkg. von Hefezellen wird von den Vff. quantitativ untersucht. Hierbei ist eine exakte Glykogenbestimmung wesentlich. Nach einer bestimmten Einwirkungszeit der Hefezellen wird das in der Kulturfl. gebildete Glykogen mit 2 Vol. 95%igem A. gefällt, filtriert und mit 70%igem A. gewaschen. Nach Hydrolyse mit 2½%iger HCl und nachfolgender Neutralisation mit KOH wird der Zucker durch Titration mit ammoniakalischer Cu-Lsg. bestimmt. Mit dieser Methode wurde gefunden, daß gewöhnliche Handelshefe ungefähr 5% Glykogen (= 25% der Trockensubstanz) enthält. Dieser ursprüngliche Glykogengehalt konnte durch Digestion mit W. in geringem Maße reduziert werden. Bei Anwendung von verd. Zuckerlsg. als Kulturfl. zeigte sich nach 2—3 Stunden Verdoppelung bis Verdreifachung des primären Glykogengehaltes. Die B. von Glykogen ist bis zu einem Maximum (16%) abhängig von der Konzentration der Zuckerlsg. Weinsäure hemmt die B. von Glykogen und beschleunigt dessen Verschwinden durch Autodigestion. Während anorganische Phosphate (Na-Phosphat), welches die Gärungseigenschaften der Hefe günstig beeinflußt, ohne Wrkg. auf die Glykogenproduktion ist, findet eine bedeutende Vergrößerung derselben statt, wenn der Kulturfl. ein gekochter, wss. Hefeextrakt zugegeben wird; die hierdurch vermehrte Glykogenbildung ist nicht das Ergebnis einer Aktivation des glykogenbildenden Fermentes, sondern die Folge begünstigten Zellwachstums. (Journ. of Physiol. **36**. 149—63. 29/11. 1907. London.) ABDERHALDEN.

Fritz Hayduck, *Über Giftwirkungen von Getreide auf Hefe* (vgl. DELBRÜCK, LANGE, Wchschr. f. Brauerei **23**. 513; C. **1906**. II. 1773; LANGE, Wchschr. f. Brauerei **24**. 417; C. **1907**. II. 1752). Der *Giftstoff*, welcher unter den Eiweißstoffen *des Getreides* zu suchen ist, löst sich nicht in A., Ä., ist fast unl. in destilliertem W., löst sich aber gut in wss. Glycerinlsgg. und in schwefelsäurehaltigem W.; aus auf letztere Art hergestellten Auszügen wird durch Neutralisieren mit Natronlauge das Gift teilweise als flockiger Eiweißniederschlag gefällt. Auch peptische Enzyme bewirken erhebliche Lsg. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Roheiweißgehalt und der Stärke der Giftwrkg. konnte weder bei Gerste noch bei Weizen beobachtet werden. — Durch Hydrolyse mit Säure oder Alkali, sowie durch enzymatischen Abbau (Trypsin) wird der Giftstoff völlig, durch Mälzen, Darren u. Vermaischen des Getreides nur zum Teil zerstört. Kochen mit W. vernichtet den Giftstoff im Roggen, aber nicht im Weizen; letzterer bleibt auch beim Sieden mit A. unangegriffen.

Die *Giftwrkg. des Weizenmehls* wird durch anorganische Salze abgeschwächt oder völlig aufgehoben. Besonders stark wirksam sind Calciumcarbonat und Soda; dann folgen, mehr oder minder stark abschwächend, andere Kalksalze, sowie Barium- und Zinksalze, alle schon in geringen Mengen von merkbarem Einfluß. In viel größeren Dosen wirken auch die Chloride, Sulfate und Phosphate des Kaliums u. Ammoniums abschwächend auf die Vergiftungserscheinungen; in der Mitte zwischen Alkali- u. Erdalkalisalzen stehen die Magnesiumsalze.

Die Wrkg. des Giftstoffs auf Hefe tritt nicht nur in rein wss. Zuckerlsgg. hervor, sondern bleibt auch auf Zusatz von Hefewasser u. in Würze bestehen. Durch Alter oder warme Lagerung geschwächte Hefen sind etwas empfindlicher gegen Weizenmehl als frische Hefen. Durch Züchtung unter den Bedingungen der Lufthefefabrikation (Preßhefe) wird untergärige Hefe nicht widerstandsfähiger gegen das Gift. Die Gärwrkg. von *Acetondauerhefe* wird durch Zusatz von Weizenmehl verringert. In einem Rohrzucker enthaltenden wss. Weizenauszuge hebt die untergärige Bierhefe, welche darin abstirbt, die Giftwrkg. auf; nachher zugesetzte Hefe

bleibt ungeschädigt. — Verss., Mais und Hafer durch geeignete Vorbehandlung ebenso giftig für untergärige Bierhefe zu machen wie Weizen, hatten geringen oder keinen Erfolg. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 673—79. 7/12. 685—92. 14/12. 706—14. 21/12. 746—55. 28/12. 1907. Berlin. Techn.-wissensch. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

Maurice Javillier, *Günstiger Einfluß kleiner Mengen Zink auf die Vegetation von Sterigmatocystis nigra.* Im Gegensatz zu COUPIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 392; C. **1903**. I. 729) bestätigt Vf. die Angaben von RAULIN (1870) über die günstige Wrkg. sehr geringer Mengen Zn auf die Entw. von *Aspergillus niger*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1212—1215. [9/12*.] 1907.) LÖB.

F. Rothenbach und **W. Donselt**, *Über Enzymtätigkeit der Essigpilze.* Die Essigsäurebildung durch ein Acetondauerpräparat von *Bacterium aceti* HANSEN wird auf Zusatz von 0,2% H_2O_2 zu der 2% A. enthaltenden wss. Fl. nicht gefördert, sondern geschädigt; das Ergebnis deckt sich mit dem früher von ROTHENBACH u. HOFFMANN (Ztschr. f. Spiritusindustrie **30**. 368; C. **1907**. II. 1004) mit der Weinessigbakterie β *R* erhaltenen Resultat. (Dtsch. Essigind. **11**. 422—23. 27/12. 1907.) MEISENHEIMER.

R. Alilaire, *Über die Gegenwart von Phosphor im Fett von Mikroben.* Bei allen untersuchten Mikroorganismen ließ sich P im Fett nachweisen, außer bei Chlorella vulgaris. Der P scheint in den Lecithinen enthalten zu sein. Außer anderen wurden untersucht: Choleravibrionen, Typhusbazillen, Bacterium coli und prodigiosus, Tuberkel-, Diphtherie- Pestbazillen, Streptokokken, Pneumokokken, Gonokokken u. Meningokokken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1215—17. [9/12*.] 1907.) LÖB.

A. F. Lebedew, *Über die Assimilation des Kohlenstoffs bei wasserstoffoxydierenden Bakterien.* Vf. prüfte, ob bei Zerlegung der CO_2 freier O durch Mikroorganismen (angewandt wurde ein wasserstoffoxydierender Coccus) gebildet wird, der zur Oxydation des H gebraucht werden kann, und zwar mit positivem Resultat. Nach den Verss. scheint es sehr wahrscheinlich zu sein, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen dem Chemismus der CO_2-Assimilation der grünen Pflanzen und dem der Bakterien zu verzeichnen ist. (Biochem. Ztschr. **7**. 1—10. 6/12. [15/9.] 1907. Odessa. Agrik.-chem. Lab. der Neuruss. Univ.) RONA.

Moussu und **Goupil**, *Wirkung von Chlor auf den Tuberkelbazillus.* Durch längere Behandlung mit Cl werden Tuberkelbazillen in ihrem körperlichen Zusammenhang und ihrem Aussehen völlig verändert. Sie bilden kleine, nicht ausfärbbare Kugeln oder Körner. Vielleicht haben sich chlorhaltige bazilläre Derivate mit besonderen Eigenschaften gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1231—32. [9/12*.] 1907.) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Brüning, *Zinkhaltige Trinkwässer.* Bezugnehmend auf die Mitteilung von SCHWARZ (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 482; C. **1907**. II. 1753) bemerkt Vf., daß die Löslichkeit eines Metalls von seiner Lösungstension gegenüber der lösenden Fl. abhängt. Bei vollkommen verzinkten Eisenröhren — ein Fall, der kaum vorkommen wird — handelt es sich nur um die an sich schon große Lösungstension des Zn. Liegt aber das Fe durch Verletzung der Zn-Schicht an

einigen Stellen frei, so bilden sich dort kurzgeschlossene galvanische Ketten, u. das Metall mit der größeren Lösungstension, hier das Zn, geht in Lsg.; eine B. von $ZnCO_3$ auf dem Rohre selbst ist infolgedessen ausgeschlossen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 755—56. 15/12. 1907. Düsseldorf.) RÜHLE.

Ernest Quant, *Der Desinfektionswert der Kresolseifenlösung, Brit. Pharm. Codex.* (Vgl. Mc BRYDE, U. S. Dep. of Agriculture, Bulletin **1907**. Nr. 100. 7; C. **1907**. II. 1435.) Vf. stellte fest, daß die keimtötende Kraft der Kresolseifenlsg. in einer Verdünnung 1 : 400 gleich der einer 1%ig. Carbolsäurelsg. ist. Eine 2%ig. Kresolseifenlsg. tötete Typhus- und Diphtheriebazillen innerhalb 1 Minute ab. Vf. schlägt vor, die Kresolseifenlsg. mit dem Namen *„Kreocid"* zu bezeichnen. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 778. 14/12. 1907. Torquay.) HEIDUSCHKA.

J. Herzog, *Über die Beschaffenheit und Prüfung eines Cresolum crudum für das Deutsche Arzneibuch.* Auf die Einwendungen EGERs (S. 405) gegen den Inhalt einer früheren Arbeit des Vfs. (Apoth.-Ztg. **22**. 77) erwidert dieser folgendes: 1. Die Behauptung des Vfs., daß bei hochprozentigen *m-Kresolen* die Best. nach RASCHIG ungenaue Resultate ergebe, läßt sich nach EGER durch Nitrierung von reinem m-Kresol widerlegen. Hierzu bemerkt der Vf., daß er zu seinen Verss. nur die reinen Präparate von KAHLBAUM verwendet habe. Diese Kresole ergaben, entsprechend der Zus. der Handelsware gemischt und nach der Methode RASCHIGs nitriert, stets zutreffende Zahlen. Als aber 10 g m-Kresol für sich nach RASCHIG behandelt wurden, resultierten das erstemal 82,7% statt 100%, das zweitemal 85,6%. Ein Gemisch von 9 g reinem m-Kresol und 1 g reinem p-Kresol, nach RASCHIG nitriert, ergaben 73,5% statt 90% m-Kresol. — 2. Für die Berechtigung seiner Schlußfolgerung, daß auch andere, von RASCHIG nicht angeführte Verunreinigungen die Methode unbrauchbar gestalten, führt Vf. RASCHIG selbst als Zeugen an, der angibt (Ztschr. f. angew. Ch. **13**. 761; C. **1900**. II. 783), daß ein Kresol, das hauptsächlich zwischen 190—200° destilliert, kaum Phenol enthält und stets einen Krystallkuchen gibt. — 3. In bezug auf die nachträgliche Ausscheidung von Nitroprod. aus der Mutterlauge bemerkt Vf., daß er in den meisten Fällen nach Zusatz des Waschwassers zur Mutterlauge nicht beachtenswerte Ausscheidungen feststellte und daß er aber in seiner Arbeit die in einzelnen Fällen auf Zusatz von W. zur Mutterlauge eintretende nicht unbeträchtliche Abscheidung erwähnt. Vf. hält Behauptung 1 und 3 vollinhaltlich aufrecht, während er wegen 2 auf RASCHIG verweist. — Zum Schluß führt Vf. noch die Gründe näher an, die ihn veranlaßten, den Kp. des von ihm für das Arzneibuch vorgeschlagenen Kresols bei 198—202° anzugeben. (Pharmaz. Ztg. **53**. 8—9. 1/1. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) HEIDUSCHKA.

Ferdinand Blumenthal und **Ernst Jacoby**, *Versuche über den Chemismus der Kresolvergiftung.* Wird nach der Annahme der Vff. der Tod bei der Lysolvergiftung durch Aufnahme des Kresols durch die Nervensubstanz hervorgerufen, so mußte bei solchen Tieren, die eine Lysolvergiftung überstanden, weit weniger Lysol im Nervensystem sich aufgespeichert finden als bei Tieren, die die Vergiftung nicht ertrugen. Die Verss. zeigten nun, daß alle mit mit W. verd. Lysol behandelten Kaninchen im Augenblick ihres Todes ungefähr dieselbe Menge Kresol (0,0049 bis 0,0057 g) in ihrer Gehirnsubstanz beherbergten, während die zu gleicher Zeit getöteten mit mit Olivenöl verd. Lysol behandelten (vollkommen munteren) Tiere in ihrem Gehirn weit geringere Mengen (0,0014—0,0031 g) Kresol aufwiesen. — Die Menge Kresol im Gehirn ist unabhängig von der Lysoldosis, mit welcher die Tiere vergiftet worden sind. — Die anderen Organe zeigen keine solche Regel-

mäßigkeit in der Aufnahme des Kresols. Bei der Vergiftung mit Lysol-Öl wurde das Kresol mit dem Harn ziemlich schnell, anscheinend schneller als bei den Lysol-Wassertieren ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. 7. 39—44. 6/12. [10/11.] 1907. Berlin. I. med. Univ.-Klinik.) RONA.

F. J. Lloyd, *Weitere Analysen von kondensierter Milch.* Aus den Analysen von kondensierter Magermilch und Vollmilch geht hervor, daß eine Volumenreduktion auf ein Drittel ausgeführt worden war. Da nach den Anweisungen eine Verdünnung mit 4—5 Raumteilen W. vorgenommen werden soll, so ist die so erhaltene Milch viel schlechter und wesentlich teurer als frische Milch. Als Kindermilch dürften solche Prodd. keinesfalls zu verwenden sein. (Chem. News 96. 225. 8/11. [Sept.] 1907. London E. C. Trinity Square. Muscovy House. Lab.) FRANZ.

Artur Luerssen u. **M. Kühn**, *Yoghurt, die bulgarische Sauermilch.* Vff. stellen die bisherigen Erfahrungen über den Yoghurt zusammen und teilen einige Nachunterss. mit, die die bisherigen Kenntnisse über Yoghurt erweitern sollen. Es wurden geprüft 1. drei verschiedene Sendungen von Yoghurtpulver „Maya bulgare" der Société de la Maya bulgare Paris, — 2. „Yoghurttabletten — Dr. TRAINER" von OSKAR MÜHLRADT, Berlin. — 3. „Yoghurtferment Maya — Dr. TRAINER" von OSKAR MÜHLRADT. — 4. Lactobacilline" = Tabletten der Gesellschaft „Le Ferment" Paris. — 5. „Lactobacilline" = Pulver von der gleichen Gesellschaft. — 6. „Lactobacilline" = Bouillon und 7. frischer Yoghurt aus Sofia. Es wird das morphologische und biologische Verhalten der von den Vff. isolierten 3 Yoghurtbakterien, Bac. bulgaricus, Körnchenbacillus und des Diplostreptococcus, beschrieben. Die Yoghurtbazillen siedelten sich bei den an sich selbst angestellten Verss. im Darm nicht an und verdrängen auch nicht die gewöhnlichen Darmbakterien. Die Verwendung der Reinkultursauermilch als diätetisches Mittel in der Krankenbehandlung und auch im gewöhnlichen Leben kann empfohlen werden, dagegen muß man mit der Annahme spezifischer Heilwrkgg. vorsichtig sein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 234—48. Königsberg. i. Pr. Hyg. Inst. Sep. von Vff.) PROSKAUER.

Adolf Reitz, *Die Milchversorgung der Großstädte.* (Vortrag im Württemb. Bez.-Ver. des Ver. deutscher Chemiker.) Vf. gedenkt zunächst der verschiedenen Verff., die Milch keimfrei sowie der Frauenmilch ähnlich (BACKHAUS, SZÉKELY) zu machen und bespricht dann die zur Gewinnung und zum Vertriebe einwandfreier Milch erforderlichen Maßnahmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 13—17. 3/1. 1908. [19/11. 1907.].) RÜHLE.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über die Proteolyse der Kuhmilch.* (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 434—58. — C. 1908. I. 152.) MEISENHEIMER.

L. Archbutt, *Einige algerische Olivenöle.* Teil II. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 453; C. 1907. II. 832.) Die untersuchten Öle sind ebenfalls frei von Arachinsäure und Lignocerinsäure. BELLIERS (Ann. Chim. analyt. appl. 4. 4; C. 99. I. 454) qualitative Rk. auf Arachinsäure ist, wenn sorgfältig angestellt, sehr zuverlässig. Mit einer Ausnahme gab kein Öl beim Schütteln mit HNO_3 (D. 1,375) eine sofort auftretende Färbung. Einige Öle hatten sehr hohe Jodzahlen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1185—86. 30/11. [30/10.*] 1907.) FRANZ.

W. Van Rijn, *Zinkhaltiges Sesamöl.* Es ist dringend zu raten, ein Öl in Glasflaschen statt in Metallröhren aufzubewahren. Durch Einw. der freien SS. eines in einer Metallröhre aufbewahrten Sesamöles auf das Zink der Röhre entstanden

Zinksalze der *Palmitin-*, *Stearin-* und *Ölsäure* in äquimolekularen Mengen. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 21—26. 4/1. 1908. [4/12. 1907.] Rotterdam.) LEIMBACH.

P. Mazé, *Bedeutung der Temperatur bei der Herstellung, dem Reifen und Lagern der Weichkäse.* Da die Säure der Milch von Tag zu Tag verschieden ist, so muß dieser die Temperatur beim Labzusatz und die Menge des Labs selbst täglich angepaßt werden, wenn die Milch verwendet wird, wie sie ist. Die Temperatur der Milch bei Zusatz des Labs kann daher von 26—27° im Sommer bis 30—32° im Winter steigen. Es empfiehlt sich daher, die Milchsäuregärung möglichst zu regeln, um stets unter sich möglichst gleichbleibenden Verhältnissen arbeiten zu können. Ist der Quark in die Form gebracht, so dauert die Wrkg. des Labs noch fort, wenn die Temperatur nicht bis auf 20° sinkt, wobei das Lab seine Wrkg. verliert. Das Abtropfen wird dann nur noch durch die Milchsäuregärung bedingt, für die mindestens 18—20° erforderlich sind. Das Salzen geschieht sehr gut bei 15—16°; für das Trocknen ist eine Temperatur unter 15° anzuraten. Beim Reifen kommt es darauf an, die Entw. des Schimmels zu hemmen, sobald die Käsemasse keinen Milchzucker und keine Milchsäure mehr enthält. Neben andern Mitteln, dies zu erreichen, ist die Regelung der Temperatur das wichtigste, und etwa 10° sind am geeignetsten hierfür. Es entwickeln sich dann gewisse Bakterien, die NH_3 erzeugen, durch das die noch vorhandene Milchsäure neutralisiert wird, und somit die durch die Wrkg. der Milchsäurebakterien entstandene Casease, die in saurem Mittel unwirksam bleibt, in Tätigkeit zu treten vermag. Für die Aufbewahrung sind Temperaturen unter 4° am besten, da die Käse dann keinen merklichen Veränderungen unterliegen; es empfiehlt sich, nur saure Käse aufzubewahren, da das durch den O der Luft bewirkte Ranzigwerden in alkal. Mittel schneller vor sich geht als in saurem. (L'Industrie Laitière **32**. 161—69; Milch-Ztg. **37**. 15—17. 11/1. Inst. PASTEUR. Ref. J. KAUFMANN.) RÜHLE.

J. Boes, *Johannisbeerwein.* Wie die quantitative Zus. der Beerenfrüchte von verschiedenen Umständen wie Jahrgang, Reifegrad, Klima, Witterung etc. abhängig ist und innerhalb weiter Grenzen schwankt, so kann man auch bei *Beerenweinen* nur eine sehr schwankende Zus. erwarten. Vf. führt folgende Mittelzahlen über Johannisbeerwein aus der Gegend von Jüterbog an: D. 1,0212—1,0549. — 100 ccm enthielten g: Alkohol 6,34—11,72, Extrakt 10,30—19,03, Asche 0,215—0,250, freie Säure (Äpfelsäure) 1,06—1,43. — Die Unters. des Johannisbeerweines geschieht nach den gleichen Methoden wie die des Traubenweines, da die Bestimmungen des Weingesetzes auch auf Beerenweine Anwendung finden. (Apoth.-Ztg. **23**. 54. 18/1.) VOLLAND.

Allister Maclean Wright, *Fleischextrakt von Neu-Seeland.* Derselbe wird zumeist aus Hammelfleisch hergestellt u. unterscheidet sich hinsichtlich seiner Zus. nicht wesentlich von südamerikanischem (aus Rindfleisch) und australischem Extrakt. Nur eine Probe weicht hierin ab, hauptsächlich wegen ihres hohen Fettgehaltes (14,1%); sie ist aus Hammelköpfen hergestellt. Eine Tabelle enthält die Ergebnisse der Unterss. (Chem. News **97**. 50. 31/1. 1908; Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1229. 16/12. [26/9.*] 1907.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Rudolf Höber, *Beiträge zur physikalischen Chemie der Erregung und der Narkose.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. wie folgt zusammen: Bei der lokalen Behandlung unverletzter Sartorien mit isotonischen Lagg. neutraler Alkalisalze entstehen Ruheströme von je nach dem Salz verschiedener Spannung und

Richtung. Die stromentwickelnden Fähigkeiten der Kationen und Anionen stufen sich dabei in der gleichen Richtung ab, in der sich die Fähigkeiten der Ionen, den Lösungszustand von Eiweiß und Lecithin zu beeinflussen, abstufen. Salze, die den Ruhestrom von regulärer Richtung (Längs-Querschnittstrom) erzeugen, heben die Erregbarkeit auf, Salze, welche keinen oder einen konträren Strom erzeugen, vermögen die Erregbarkeit zu konservieren; aus diesen Tatsachen folgt, daß Erregung, elektrische Rk. der Erregung und Kolloidkonsistenz zusammenhängen. — Erregung, natürliche elektrische Rk. bei der Erregung, d. h. Aktionsstrom, und künstliche elektrische Rk. durch Salze, d. h. Salzruhestrom, werden durch Narkotika gehemmt, und dem vorherigen entsprechend auch die mit Erregbarkeitsänderung einhergehende Kolloidzustandsänderung (des Achsenzylinders). — Die Narkotika hemmen also den zur normalen Erregung gehörigen Kolloidprozeß, und es ist anzunehmen, daß dieser Kolloidprozeß sich im Lecithin abspielt. Narkose beruht also auf Ansammlung lipoidlöslicher Substanz im lipoiden Lecithin bis zu einer bestimmten Konzentration und Sistierung des sich normaler Weise bei der Erregung dort abspielenden Kolloidvorganges durch diese Substanz. — Die Erdalkali-, speziell die Calciumsalze wirken in mehrfacher Hinsicht ähnlich wie die Narkotika. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 120. 492—516. 16/12. 1907. Zürich. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

G. A. Buckmaster und **J. A. Gardner**, *Die Höhe der Chloroformaufnahme durch das Blut während der Anästhesie.* Vff. konnten durch eine Reihe weiterer Verss. über den Gehalt des Blutes an Chlf. die Resultate früherer Unterss. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 309; C. **1907**. II. 747) bestätigen. Der Chloroformgehalt des Blutes steigt im Anfang der Anästhesie ziemlich rasch bis zu einem Werte, der sich dem Maximum nähert. Während dieser Periode wird das Respirationszentrum stark beeinflußt, die Atmung wird infolge dessen schwächer u. muß häufig künstliche Atmung angewendet werden. Nach Überwindung dieses Stadiums steigt der Chloroformgehalt rasch zum Maximum an. Ein Aussetzen der Herztätigkeit wurde bei dem von den Vff. angewandten Mengen (bis 5% der Atmungsluft) nicht beobachtet, das gefährliche Moment ist nur das Aussetzen der Atmung. Die Verss. sind durch ausführliche Kurven u. Tabellen illustriert, die im Original einzusehen sind. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 555—65. 18/11. [18/4.] 1907. London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

Georg A. Buckmaster und **J. A. Gardner**, *Die Funktion der roten Blutkörperchen bei der Chloroformanästhesie.* Zur Klärung der Frage, ob die Erythrocyten bei der Chlf. Anästhesie den Transport des Chlf. von u. zur Lunge bewerkstelligen, stellten Vff. eine große Reihe von Verss. an. Variiert wurden das Volumen des zirkulierenden Bluts und der Prozentgehalt an Chlf. Vff. glauben aus chem. Verss. schließen zu dürfen, daß die roten Blutkörperchen für den Transport des Chlf. im Blute die Hauptträger sind. Einzelheiten, Methodik und Respirationskurven sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 566 bis 579. 18/11. [18/4.] 1907. London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

Georg A. Buckmaster und **J. A. Gardner**, *Die Höhe der Chloroformausscheidung aus dem Blute nach der Anästhesie.* Vff. fanden die Ausscheidung des Chlf. abhängig von dem physiologischen Zustand des einzelnen Versuchstieres. Die Ausscheidung erfolgt anfänglich rasch, um dann langsam abzunehmen, jedoch ist die anfängliche Steigerung nicht so rapide, wie bei der Chloroformaufnahme im Blute, wodurch der ganze Ausscheidungsprozeß sich etwas langsamer gestaltet. Mit dieser Erscheinung hängt das Verschwinden und Wiedererscheinen der verschiedenen Reflexe zusammen. Hunde u. Katzen verhalten sich verschieden. Bei

den Verss. der Vff. mit Katzen war in dem arteriellen Blute nach 15—20 Minuten der Chloroformgehalt um 50% gesunken. Künstliche Atmung steigert die Ausscheidung. Weiter finden sich Angaben über den Gehalt des venösen u. arteriellen Blutes an Chlf. Derselbe wechselt und hängt von bestimmten Momenten während der Ausscheidung in der Lunge ab. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 579 bis 589. 18/11. [19/7.] 1907. London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

E. Burvill-Holmes, *Die Opsonintheorie in Beziehung zur Tuberkulose.* Auf Grund der Opsinentheorie teilt Vf. ein Verf. mit, welches zur *Diagnose von Tuberkulose* benutzt wird. Es finden sich Angaben über die Herst. der Suspension, Feststellung des Opsoninindex und Färbemethoden. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 563—69. Dez. 1907. Philadelphia. Phipps Institut.) BRAHM.

Archibald E. Garrod u. W. H. Hurtley, *Über das vermutete Auftreten von Uroleucinsäure im Harn bei einigen Fällen von Alkaptonurie.* Vff. wiederholen KIRKs Methode der Darst. von Alkaptonsäuren (Journ. of Anat. u. Physiol. **23**. 59) und gewinnen durch fraktionierte Fällung mit Pb-Acetat als letzte Fraktion das Pb-Salz einer S., die in ihrem F. 134—136° und in ihren Eigenschaften der Uroleucinsäure von KIRK, HUPPERT (Ztschr. f. physiol. Ch. **15**. 228) und LANGSTEIN u. E. MEYER (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **78**. 165) entspricht. Vff. charakterisieren die erhaltene S. als Homogentisinsäure, die durch geringe Verunreinigungen niedriger schmilzt. Auf Grund dieser Unters., u. weil die von NEUBAUER u. FLATOW (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 379; C. **1907**. II. 900—2) synthetisch dargestellte Uroleucinsäure (= Hydrochinon-α-milchsäure) vom F. 87° nicht die vermutete Uroleucinsäure ist, kommen Vff. zum Schluß, daß die Existenz einer zweiten Alkaptonsäure im Harn nicht erwiesen ist. (Journ of Physiol. **36**. 136—41. 29/11. 1907. London. Lab. für chem. Pathol.) ABDERHALDEN.

E. St. Faust u. T. W. Tallquist, *Über die Ursachen der Botriocephalusanämie.* Die in dem Botriocephaluslipoid (Ztschr. f. klin. Med. **61**. 427—532) enthaltene hämolysierende Substanz ist Ölsäure, die sich als Cholesterinester vorfindet. Verss. mit verschiedenen ungesättigten Säuren ergaben, daß die ungesättigte chemische Natur von Bedeutung für die hämolytische Wrkg. ist. Auch die physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Emulsionsfähigkeit) dieser Substanzen sind von Wichtigkeit. Analysen von Darmschleimhäuten beweisen ein normales reichliches Vorkommen von Cholesterinsäure im Verdauungstraktus. Nach Verfütterung von synthetischem Cholesterinsäureester an einen Hund konnte im Chylus Ölsäure, aber nicht Cholesterin nachgewiesen werden, das sich in den Faeces vorfindet. Bei Verfütterung von Ölsäure ist in Blut und Chylus freie Ölsäure vorhanden. Die hämolysierende und anämisierende Wrkg. vom Darmkanal aus wird hiermit durch eine Spaltung und vermehrte Resorption der hierbei entstehenden Ölsäureseifen erklärt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57**. 367—85. 21/11. 1907. Straßburg. Lab. für exper. Pharmak.) ABDERHALDEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Gleditsch, *Über das Lithium in radioaktiven Mineralien.* Vf. hat in Joachimsthaler *Pechblende Li nachgewiesen.* Die Unters. ist durch die Mitteilung von RAMSAY über die Umwandlung von Cu in Li durch Ra-Emanation angeregt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1148. [9/12.*] 1907.) LÖB.

F. Bascom und **V. Goldschmidt**, *Anhydritzwilling von Aussee.* Der Krystall ist in der bekannten Weise (Zwillingsebene das Brachydoma) verzwillingt u. weist als neue Form (151) auf. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 65—68; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 487—90. Dezember 1907.) ETZOLD.

Charles Palache, *Olivinvorkommen im Serpentin von Chester und Middlefield, Mass.* In einer Serpentinlinse wurde eine 2 Zoll starke Olivinader beobachtet, die sich augenscheinlich aus dem Serpentin rückgebildet hat. Der Olivin besteht auf Grund von SCHALLERS Analyse nach Abzug von 16,16% Umwandlungsprodd. (Magnesit, Brucit, Serpentin) aus 41,58 SiO_2, 9,33 FeO (für das gesamte Eisen), 48,94 MgO und 0,14 MnO. Wahrscheinlich stammen von ihm die Serpentinpseudomorphosen nach Olivin, welche EMERSON (U. St. Geol. Survey, Monograph **29**. 81—101) als *Hampshirit* von derselben Lokalität beschrieben hat. Wenn PARSONS (Bull. Minnesota Acad. Sci. **4**. 268. 276) auf die Ähnlichkeit derselben mit Humit hinweist, so ist dem gegenüber auf die schlechte Meßbarkeit, auf das Fehlen von F u. den nunmehr gemachten Fund echter Olivine an der gleichen Stelle hinzuweisen. Wenn schließlich ROE, der Mitarbeiter PARSONS', den Serpentin der Pseudomorphosen als Hampshirit bestehen lassen und die sie enthaltende Serpentinmatrix als *Hampdenit* bezeichnen möchte, so ist Vf. dafür, beide Bezeichnungen zu streichen, besonders da man für Serpentinvarietäten wie den Hampdenit bereits die Bezeichnung Pikrolith hat. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 491—95. Dez. 1907. HARVARD University.) ETZOLD.

A. A. Hall, *Das Öl des Hangenden des Cockshead Kohlenflötzes, Nord-Staffordshire.* Das in dünnen Lagen vorkommende rohe Öl ist bei 15° fest, von dunkelbrauner, im reflektierten Lichte von schmutziggrüner Farbe. Kochendes W. entzog dem Öle Spuren S-haltiger Verbb. und NaOH-Lsg. Spuren von Phenolen. Der Gehalt an S betrug 0,62%. Die flüchtigen Bestandteile betrugen 98,25%, Asche 0,03%, C im Rückstande 1,71%. Bei 20 mm Druck und unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes destillierte das Öl schnell ohne merkbare Zers. bis zu 300°. Das Destillat (60% des Ganzen) war hellgelb und bei 15° fl. Durch gebrochene Dest. wurde dieses gereinigte Öl in verschiedene Anteile zerlegt, deren Olefingehalt bis 220° (bei 20 mm Druck) zunahm und zwischen 2—11% schwankte. Optische Aktivität wurde nicht beobachtet. Das Öl erwies sich als eine Mischung von Paraffinen, zumeist von hohem Mol.-Gew., mit Olefinen und wahrscheinlich Naphthenen und phenolartigen Verbb. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1223—24. 16/12. [7/11*.] 1907.) RÜHLE.

P. Phillips Bedson, *Paraffinwachs aus dem Ladysmith-Schachte der Kohlenzechen von Whitehaven.* Es ist eine braune, halbfl., brennbare M. ohne Aschenbestandteile; in den flüchtigen Teilen wurden Spuren von S gefunden. Die durch gebrochene Dest. erhaltenen Anteile bestanden zumeist aus festen Paraffinen mit geringen Mengen von Olefinen. Optische Aktivität wurde nicht beobachtet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1224—25. 16/12. [7/11*.] 1907.) RÜHLE.

J. Thoulet, *Untersuchung eines Meeresbodens von der Küste des Ärmelkanals.* Die Bodenprobe wurde südöstlich von New-Haven in 25 m Tiefe entnommen; sie bestand zu 72,5% aus Quarz, zu 6% aus schwerem Sand, zu 2,6% aus leichtem Sand, zu 1,9% aus eisenhaltigem Ton und zu 17,00% aus Kalk. Der schwere Sand war zusammengesetzt aus pisolithartigen *Limonit*knöllchen, deren Hauptmenge glänzend schwarz war, während der Rest ein ziegelrotes und ockergelbes Aussehen zeigte. In sehr geringer Menge fanden sich auch kleine *Zirkon*- und *Korund*körner vor. Der leichte, vom Elektromagneten angezogene Sand bestand aus pisolith-

artigen, ziegelroten, ockergelben und schmutzig weißen Körnern, sowie aus *Glaukonit*. Der leichte, vom Magneten nicht angezogene Sand setzte sich zusammen aus Quarz, etwas Feldspat und sehr wenig Kiesel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1241—43. [9/12.* 1907].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

B. Wagner, *Vergleich der Gehaltsbestimmungen von Lösungen mittels des spezifischen Gewichtes und des Zeißschen Eintauchrefraktometers.* (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands am 19.—22/9. 1907 in Goslar). Vf. hat seine früheren Unterss. (Chem.-Ztg. **30**. 38 u. 1181; C. **1906**. I. 599 u. **1907**. I. 189; sowie Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 501 u. 508; C. **1907**. II. 844 u. 1018) fortgeführt u. im ganzen 114 Tabellen für die refraktometrische Gehaltsbest. von Lagg. fertiggestellt. Die Vorzüge, welche das refraktometrische Verf. gegenüber den anderen Verff. der Best. der D. von Lagg. besitzt, werden eingehend besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Chemie. **13**. 483—88. 30/12. 1907. Sondershausen.) RÜHLE.

Emil Westergaard, *Die Anwendung von Lovibonds Colorimeter bei der Untersuchung von Spirituosen etc.* Bei der Unters. verschiedener Branntweine nahm Vf. die übliche colorimetrische Best. des Aldehyds und Furfurols nicht durch Vergleichung der erhaltenen Farbtöne mit der Kontrollsg. vor, wobei Schwierigkeiten entstanden, sondern durch Neutralisieren, d. i. Auslöschen, derselben mit der erforderlichen Anzahl blauer und gelber Glasplatten. Vorversuche mit Lagg. bekannten Gehalts an Aldehyd und Furfurol ergaben zunächst den Zusammenhang zwischen Aldehyd-, bezw. Furfurolgehalt und der Zahl der erforderlichen Platten. Die Ergebnisse der Verss. sind in verschiedenen Tabellen zusammengestellt. Auf denselben Grundlagen fußend, hat Vf. auch die Best. des NH_3 mit NESSLERS Reagens und der salpetrigen S. mit Metaphenylendiamin ausgeführt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1226—28. 16/12. [25/10*.] 1907. Edinburg. Heriot Watt College.) RÜHLE.

F. Epstein u. **R. Doht**, *Über die Verwendung von Silber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen.* Statt der üblichen blanken Kupferspirale verwenden Vff. bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen mit sehr gutem Erfolg eine blanke Silberspirale zur Reduktion der Stickoxyde, wie solche bereits früher von STEIN und CALBERLA (Journ. f. prakt. Ch. **107**. 232; Ztschr. f. anal. Ch. **8**. 83) etc. vorgeschlagen war; dieselbe bleibt stets im Rohr u. braucht nicht jedesmal reduziert zu werden. Selbst bei Körpern wie Pikrinsäure konnten richtige Zahlen für C erhalten werden, nur mußte man dann die Ag-Spirale sehr stark erhitzen, indem man an dieser Stelle die Unterlage entfernte und die Röhre nur mit einem Drahtnetz umwickelte. Bei sehr großem Halogengehalt empfiehlt es sich, auch direkt hinter das Schiffchen eine Ag-Spirale von 1—2 cm Länge zu geben, damit die andere Silberspirale durch B. von Halogensilber nicht an Wirksamkeit einbüßt. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 771—73. Dez. 1907. Wien. Lab. f. chem. Technologie org. Stoffe an d. K. K. techn. Hochschule.) DITTRICH.

Kenji Saito, *Über die Bedeutung des Bacillus coli communis als Indicator für Verunreinigung von Wasser mit Fäkalien.* Vf. benutzte zu seinen Verss. Anreicherungen in Milchzuckerbouillon. Er fand den Bac. coli comm. in allen untersuchten Brunnenwassern, wenn er mehr als 100 ccm W. verwendete. Aus der Ggw. dieses Bacillus kann man nicht ohne weiteres auf Verunreinigung des Brunnens mit Fäkalien schließen. (Arch. f. Hyg. **63**. 215—36. Kyoto. Hygien. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

F. Foerster, *Elektroanalyse.* Der Vf. gibt eine übersichtliche Zusammenfassung der neueren Arbeiten über Elektroanalyse, mit besonderer Berücksichtigung des Fortschrittes, den man der Einführung einer lebhaften Rührung des Elektrolyten verdankt. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 3—12. 3/1. 1908. [6/12. 1907.].) SACKUR.

O. Gasparini, *Elektrolytische Oxydationen in ihrer Anwendung auf die quantitative Analyse.* Die Arbeitsweise des Vfs. und die von ihm benutzten App. sind bereits früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **13**. II. 94; Gaz. chim ital. **35**. I. 501; Chem.-Ztg. **31**. 641; C. **1904**. II. 852; **1905**. II. 522; **1907**. II. 483, sowie Vf. und SCURTI, Staz. sperim. agrar. ital. **40**. 150; C. **1907**. II. 1116) beschrieben worden. Die vom elektrischen Strom gespaltene *Salpetersäure* bildet nach Vf. das energischste Oxydationsmittel auf feuchtem Wege, das man bis jetzt kennt. Die Methode eignet sich auch zur toxikologischen Unters. auf Mineralgifte, ferner als Ersatz der CARIUSschen zur Best. von S und Hg in organischen Substanzen, zur Analyse von Gummi, Leder und dergl., von Rhodanverbb., zur Best. von Phosphorsäure, Kali etc. im Wein, Dünger, Boden, Samen etc., zur Analyse von Schwefel als solchem, von anorganischen S-Verbb., von Mineralien, wie Fahlerz, Pyrit, Chalkopyrit. Wegen der Einzelheiten der Methode und ihrer Ausführung sei auf die früheren Referate verwiesen.

G. SAVINI und Vf. berichten noch eingehend über die Best. des S in organ. Substanzen mittels der elektrolytischen Methode, die, weit bequemer als die CARIUSsche, selbst Verbb. wie Sulfonal, Taurin in höchstens 5 Stunden oxydiert, während bei den leichter angreifbaren Verbb. die Oxydation $^1/_4$—1 Stunde nur dauert. Man bringt die betreffende Substanz in das Rohr, gibt vorsichtig kons. HNO_3, D. 1,42, hinzu, elektrolysiert mit 3—4 Amp. und etwa 8 Volt, vereinigt die Fll. des Rohrs u. der Kugeln mit den Waschwässern, verdampft zur Trockne, nimmt einige Male mit W. und HCl auf u. fällt nach genügender Verdünnung mit w. $BaCl_2$. Zweckmäßig benutzt man statt der gewichtsanalytischen die volumetrische Methode; man verjagt die ganze HNO_3 durch HCl, nimmt mehrmals mit W. auf und bestimmt das Cl nach VOLHARD. Die Methode von Vf. versagte nur beim *Schwefelkohlenstoff*, dagegen wurden gute Resultate erhalten bei *Sulfobensid*, $C_{12}H_{10}O_2S$, *Taurin*, $C_2H_7O_3SN$, *Sulfonal*, $C_7H_{16}O_4S_2$, *Thiosalicylsäure*, $C_7H_6O_2S$, *Thiosinamin*, $C_4H_8N_2S$, *Thioharnstoff*, CSN_2H_4, *Thialdin*, $C_6H_{13}S_3N$, *Thiobensamid*, C_7H_7NS, *Sulfocarbanilid*, $C_{13}H_{12}N_2S$, *Thiosemicarbasid*, CSN_3H_5, *Thiophen*, C_4H_4S, *Allylsulfid*, $C_6H_{10}S$, und *Senföl*, $CSNC_3H_5$.

Vf. beschreibt weiter die Best. von Schwefel nach seiner Methode in *Roherdölen*, ferner von Hg in z. B. *Quecksilberdiäthyl*, von S in *Gummi elasticum* und *Ebonit*, wobei auch gleichzeitig die anderen Mineralbestandteile bestimmt werden können. 1 g Gummi im ganzen wird in dem App. mittlerer Größe mit 15—20 ccm rauchender HNO_3 zunächst vorsichtig einige Minuten mit 2—3 Amp., dann 4 bis 6 Amp. behandelt (Dauer 2—3 Stdn., bezw. bei der Best. auch der anderen Mineralbestandteile 6—7 Stdn.). Die Methode ergab mit der von HENRIQUES übereinstimmende Resultate. Auch für die Best. von S in *Leder* eignet sich nach 2 Analysen vom Vf. die neue Methode, die auch die gleichzeitige Ermittlung von Sulfocyansäure, Salzsäure und Cyanwasserstoff gestattet. Vf. beschreibt dann weiter die Unters. von Erden, die Best. von Phosphorsäure u. Kali in Getreide, Mehl etc., in Wein, Bier etc. nach seiner Methode, ferner die Oxydation von Schwefel, sowie von Pyriten, Chalkopyrit sowie von Tetrahedrit (Fahlerz). — In einem Anhang weist Vf. darauf hin, daß die bei der Elektrolyse der kons. HNO_3 sich entwickelnden Stickoxyde neben dem Oxydations- auch ein starkes Reduktionsvermögen besitzen, z. B. gegen Chlorate und Bromate, die so auf einfache Weise bestimmt werden können. Man elektrolysiert mit 3—4 Amp. und 8 Volt; nach 10—12 Min.

ist die Reduktion beendet. Bei Bromaten kann allerdings in kons. Lagg. ein Verlust durch freiwerdendes Brom eintreten, was bei der Analyse von Chloraten nicht zu befürchten ist. Man kann aber auch bei Bromaten jeden Verlust vermeiden u. das freiwerdende Brom als Indicator benutzen, z. B. bei Anwendung einer 2%ig. Lsg. Man kann dann in den Chloriden, bezw. Bromiden das Halogen gewichtsanalytisch oder volumetrisch ermitteln. Auf Jodate ist diese Methode wegen der unvermeidlichen Verluste an Jod nicht anwendbar. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 426 bis 461. 21/11. 1907. [25/8. 1906.].) ROTH-Cöthen.

Ernst Buchwald, *Die Bestimmung des Monohydratgehaltes in höchstkonzentrierten Schwefelsäuren.* Eine bedeutende Fehlerquelle bei der Einwage der kons. H_2SO_4, etwa durch Wasseranziehung, ist nicht zu befürchten. Dagegen ist die Titerstellung der zugrunde gelegten Normallauge, bezw. Normalsäure von wesentlicher Bedeutung u. gibt Anlaß zu größeren Differenzen. Berechnet man z. B. den Titer der zugrunde gelegten $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 mit 1 ccm H_2SO_4 = 0,004900 g H_2SO_4, so ergibt sich der Prozentgehalt einer zu untersuchenden kons. H_2SO_4 mit 97,23; wird aber der Titer mit 0,004928 berechnet, so erscheint dieselbe kons. H_2SO_4 als 97,79%ig. Bei SS. mit geringerem Prozentgehalt spielt diese Verschiedenheit des Titers eine unbedeutende oder gar keine Rolle. — Die geeignetste Urtitersubstanz ist mehrfach sublimiertes Jod. Man bereitet sich eine $^1/_{10}$-n. H_2SO_4- und $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg., stellt ihren gegenseitigen Wirkungswert unter Zuhilfenahme von KJO_3 u. KJ (am besten ohne Stärkekleister) fest; dann bestimmt man den Titer der $Na_2S_2O_3$-Lsg. Man wägt 0,4 g Jod nach TREADWELL, indem man es in eine in einem Wägefläschchen befindliche, sehr kons. KJ-Lsg. einträgt (aus 2 g KJ und 0,5 ccm W.) und titriert in einem mit 200 ccm W. und etwa 1 g KJ beschickten dickwandigen Kolben, in welchen man das geöffnete Wägefläschchen gleiten ließ. Durch Umrechnung ergibt sich der Titer der $^1/_{10}$-n. H_2SO_4. Zur Kontrolle der absoluten Richtigkeit dieses Titers kann man die Titerstellung entweder mit isländischem Doppelspat oder gewichtsanalytisch (Anwendung von $^1/_{10}$-n. HCl statt $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 und Fällung als AgCl) vornehmen.

Zur Ausführung der Best. stellt man eine carbonatfreie $^1/_{10}$-n. NaOH auf die vorhandene $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 mittels Phenolphthalein ganz genau ein, wägt etwa 5 g der zu untersuchenden kons. H_2SO_4 genau ab, verd. vorsichtig in einem hohen Becherglase, spült die Lsg. in einen Literkolben, füllt die Fl. in eine Bürette, bestimmt (mit etwa 50 ccm) ihren gegenseitigen Wirkungswert mittels Phenolphthaleins zu der vorhandenen $^1/_{10}$-n. NaOH und rechnet auf ihren Prozentgehalt um. Bei Einhaltung dieser Vorschriften kann sich bei höchstkonz. Schwefelsäuren schlimmstenfalls eine Abweichung von 0,2% ergeben, was für technische Zwecke befriedigend ist. (Chem.-Ztg. **31**. 1256. 18/12. 1907. Brassé.) BLOCH.

Hugo Schulz, *Die quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn.* 5—10 ccm Harn werden mit ebensoviel rauchender Salpetersäure in einen Kjeldahlkolben von 300 ccm Inhalt gefüllt, der Kolben in schräger Stellung über einer kräftigen Gasflamme erhitzt, bis keine Dampfentw. mehr statthat und sich am Halse des Kolbens keine Flüssigkeitstropfen mehr zeigen (in etwa $^1/_4$ Stunde). Nach Abkühlen des Kolbens füllt man etwas HCl und destilliertes W. in denselben, erhitzt nochmals zum Kochen, spült quantitativ die klare, farblose Lsg. des von dem Harn zurückgebliebenen unorganischen Rückstandes in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **121**. 114—16. 30/12. 1907. Greifswald. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

J. v. d. Bos, *Chlorbestimmung in Trinkwasser.* Titriert man in der bekannten

Weise sehr verd. Cl-Lagg. mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., so kann man leicht sehr große Fehler machen, wenn man nicht, nachdem man die rote Silberchromatfärbung erhalten hat, mit der Cl-Lsg. wieder bis zur Gelbfärbung zurücktitriert. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1425—26. 7/12. [Nov.] 1907. Utrecht. Pharm. Lab.) LEIMBACH.

G. Fingerling und **A. Grombach**, *Über eine neue Modifikation der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in den Futterkalken nach Petermann.* Statt die Phosphorsäure aus den Futterkalken durch 15-stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln herauszusiehen, genügt nach den Verss. der Vff. $^1/_2$-stündiges Schütteln im Rotierapp. — Die Vorschrift der Vff. für die Ausführung des PETERMANNschen Verf. ist folgende: 1 g Substanz wird in einen 200 ccm-Kolben gebracht, mit 5 ccm A. (an Stelle des lästigen und zeitraubenden Verreibens) und 100 ccm PETERMANNscher Lsg. versetzt und $^1/_2$ Stde. lang im Rotierapp. geschüttelt. Nach dem Schütteln wird noch eine Stunde lang unter Umschütteln bei 40° digeriert, nach dem Abkühlen mit W. auf 200 ccm aufgefüllt u. filtriert. 100 ccm werden mit 20 ccm konz. HNO_3 versetzt, bis zur Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit NH_3 neutralisiert und mit 50 ccm Hallenser Lsg. versetzt. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. mit 30 ccm Magnesiamixtur tropfenweise versetzt, eine halbe Stunde geschüttelt und die Phosphorsäure in der üblichen Weise bestimmt. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 756—60. Dez. 1907. Hohenheim. Kgl. Württ. landw. Versuchsstation.) DITTRICH.

Heinrich Struve, *Zum Arsennachweis mit Hilfe des Marsh'schen Apparates.* Auf Grund seiner langjährigen Erfahrungen beschickt Vf. den MARSHschen App. mit verd. H_2SO_4 (9 : 1) und mit 15—20 g kleinen Stücken Zinkblech, wie es im Handel vorkommt, ohne Beschleunigerzusätze ($CuSO_4$-Lsg. oder Cu-Späne), höchstens erwärmt er in der k. Jahreszeit das Entwicklungsgefäß (eine zweihalsige WOULFsche Flasche von 250 ccm Inhalt) durch Einstellen in w. W. Zur Entscheidung, ob As vorhanden ist oder nicht, genügt eine Entwicklungsdauer von 10 Minuten. — Das verwendete gewöhnliche Zinkblech enthält nur ganz selten Spuren von As, höchstens Spuren von P. Zwei verschiedene Sorten des Handels hatten folgende Zus.: Zn = 98,04 u. 98,88, Cd = 0,79 u. 0,09, Pb = 0,97 u. 0,89, S in I = 0,02, C in I = 0,18, bezw. S + C in II = 0,14%, P = Spuren. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 761—64. Dez. 1907. Tiflis.) DITTRICH.

Fr. Limmer, *Zur Analyse des Handelssiliciums. Über die Trennung von Kieselsäure und Silicium.* Über etwa 0,25—0,50 g, in einem Porzellanschiffchen befindlicher Substanz leitet man in einem schwer schmelzbaren Glasrohre bei heller Rotglut einen langsamen, trocknen, O-freien Cl-Strom. Unter langsamem Verglimmen verflüchtigen sich Si, Fe und Al. In dem bis zur Gewichtskonstanz behandelten Rückstande ist der Gehalt an SiO_2 wie üblich zu bestimmen. Durch einen Soda-Pottaschenaufschluß der Substanz erhält man deren Gesamtgehalt an Si. Krystallisiertes und geschmolzenes Si wird leichter von Cl angegriffen als amorphes; bei letzterem war manchmal $3^1/_2$-stdg. Erhitzen, bei ersterem gewöhnlich nur $^1/_2$—1-stdg. nötig bis der Rückstand weiß und gewichtskonstant wurde. Vielleicht ist hierfür der hohe Gehalt des amorphen Si an SiO_2 die Ursache. Nach Unterss. des Vfs. lieferten im Mittel: 3 Proben amorphes Si 23,24, 57,32 und 65,56%, 2 Proben geschmolzenes Si 11,90 und 2,35% und 2 Proben krystallisiertes Si 1,47 und 1,56% im Cl-Strome verbleibenden Rückstand. (Chem.-Ztg. **32**. 42. 11/1. Freiberg i. S. Chem. Lab. der K. Sächs. Bergakad.) RÜHLE.

Max Orthey, *Die Bestimmung des Kohlenstoffes in Roheisen und Stahl.* Vf.

hat die hierfür gebräuchlichsten, sowie einige neuere Verff. einer vergleichenden Prüfung auf ihre Brauchbarkeit hin unterworfen, und dabei gefunden, daß das abgeänderte SÄRNSTRÖMsche und das Kupferammoniumchloridverf. für die gewöhnlichen Eisensorten sehr gut geeignet sind, daß die Verbrennung nach JABOULEY (Écho des Mines et de la Métallurgie **33**. 668; Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 178; C. **1906**. II. 164) mit Bi_2O_5 im O-Strome bei allen Eisensorten gute Ergebnisse liefert und wegen ihrer Einfachheit empfohlen werden kann. Das Cl-Verf. ist zumeist bei Kontrollanalysen schwer zersetzbarer Legierungen anzuwenden. Die übrigen Verff. sind teils nicht genau genug, teils zu umständlich für den Betrieb. (Chem.-Ztg. **32**. 31—33. 8/1. Aachen.) RÜHLE.

V. Hassreidter, *Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner* (cf. PROST und HASSREIDTER, Ztschr. f. angew. Ch. 5. 166). Verfasser wendet sich gegen die Behauptung von NISSENSON (Die Untersuchungsmethoden des Zinks. Stuttgart 1907), daß die doppelte Eisenfällung durch NH_3 unerläßlich ist und der Zinkverlust durch eine höhere NH_3-Konzentration nicht vermindert wird, und zeigt, daß die doppelte Fällung durch das Kompensationsverf. umgangen, und die Mitfällung des Zn durch erhöhte NH_3-Konzentration vermieden werden kann. Das Kompensationsverf. gestattet das genaue Einhalten aller Versuchsbedingungen, gibt selbst bei großen Mengen Fe, wo zweimalige Fällung nicht ausreicht, noch richtige Resultate. Das mitgefällte Zn kann auch durch verd. NH_3 nicht völlig herausgewaschen werden. Die Bleipapierprobe bei der Titration versagt nicht, wie NISSENSON meint, infolge des höheren NH_3-Gehaltes bei dem belgischen Verf., sondern infolge zu hoher Temperatur der Lsg., sowie übermäßigem Gehalt an Ammoniumsalzen. Das Einhalten einer ziemlich niedrigen Temperatur (nicht über 20°), sowie gleichzeitige Titration von Titer- u. Analysenlsg. nebeneinander u. Prüfung beider Lsg. auf einem Streifen Bleipapier ist für die Best. von Vorteil. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 66—69. 10/1.) GROSCHUFF.

Edmund Ernyei, *Bestimmung des Mangans in Trinkwässern.* Um kleinste Mengen Mn in Wasser, ohne dieses eindampfen zu müssen, zu bestimmen, benutzt Vf. das von MARSHALL (Chem. News **83**. 76; C. **1901**. I. 705) empfohlene Verfahren der Oxydation des Mn mit Persulfat. Zu 100 ccm, mittels ZnO von Fe befreiten W., werden 5 ccm 30%ig. H_2SO_4, etwas mehr Ag_2SO_4 als zur Fällung des Cl nötig ist und 1—2 g KSO_4 zugesetzt und 20 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wird das $KMnO_4$ mit KJ zersetzt u. das entstandene Jod mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfatlsg. zurücktitriert. Hiernach lassen sich noch 0,10 mg Mn in 1 l bestimmen. Die in Trinkwässern vorhandenen Stoffe (Chloride, Nitrate, Nitrite, NH_3, organische Stoffe) üben auf die Ergebnisse keinen merklichen Einfluß aus. (Chem.-Ztg. **32**. 41—42. 11/1. Budapest. Chem. u. Lebensmittel-Unters.-Anst. der Haupt- u. Residenzstadt.) RÜHLE.

J. Livingston R. Morgan und **John E. Mc Whorter**, *Die Bestimmung des Kohlenoxyds in atmosphärischer Luft.* (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 773—76. — C. **1908**. I. 171.) BLOCH.

Erich Ewers, *Über Bestimmung des Stärkegehaltes auf polarimetrischem Wege.* Gegenüber LINTNER (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 109; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußm. **14**. 205; C. **1907**. I. 1078) bemerkt Vf., daß die optische Aktivität der anderen Bestandteile stärkehaltiger Cerealien nicht so gering ist, um vernachlässigt werden zu können, vielmehr ist die Ausführung eines blinden Vers. zur Best. der Drehung der l. Kohlehydrate unbedingt erforderlich. Bei der Weiterführung seiner

früheren Arbeit (Ztschr. f. öffentl. Ch. **11**. 407; C. **1906**. I. 91) ist Vf. zu einigen Abänderungen seines Verf. gelangt. Zunächst ist für den **blinden Versuch** einstündige Digestion von 5 g Substanz (nur bei Kartoffeln 10 g auf 100 ccm) im 100 ccm-Kolben mit 70 ccm W. von 50°, darauffolgender Zusatz von 25 ccm Eg. und weitere halbstündige Digestion bei 50° am zweckmäßigsten. Dies gilt für **Mehle** und **Getreide**. Bei **Stärke** kann die angegebene Zeit auf die Hälfte abgekürzt werden; bei Kartoffelstärke insbesondere genügt W. von 35—40° und Digestion bei Zimmertemperatur und bei Kartoffeln genügt einstündige Digestion mit W. von gewöhnlicher Temperatur und halbstündige mit Eg. Bei der Ausführung des **Hauptversuchs** kann die Best. der Drehung von 5 g in 200 ccm wegfallen, da die Differenzen zwischen den Polarisationen 5 g : 200 ccm u. 10 g : 200 ccm die Fehlergrenzen nicht überschreiten.

Durch weitere Verss. wurde festgestellt, daß bei **wechselnder Konzentration** der Lgg. eine praktisch vollkommene **Übereinstimmung** des **spezifischen Drehungsvermögens** stattfindet und dieses für:

Weizenstärke	zu +183,62	$[\alpha]_D^{20}$ in etwa 5%ig. Lsg.
Reisstärke	„ +186,07	
Maisstärke	„ +184,19	
Kartoffelstärke	„ +186,46	

ermittelt. Die Abweichungen gegen die früher (l. c.) hierfür mitgeteilten Werte erklären sich aus der veränderten, genaueren Wasserbest. und aus der Verwendung auf wahre ccm geeichter Kolben. An mehreren Beispielen zeigt Vf. die völlige Brauchbarkeit seines Verf. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 8—19. 15/1. 1908. [7/10. 1907.] Magdeburg. Öffentl. Chem. Lab. ALBERTI und HEMPEL.) RÜHLE.

R. Parow und **Fr. Neumann**, *Beitrag zur Bestimmung des Stärkestoffes in Handelsstärken und stärkehaltigen Produkten.* 10 g der zu untersuchenden Probe werden behufs Umwandlung in Glucose in einem 100 ccm-Kolben mit 50 ccm Kochsalz-Salzsäurelsg. (200 g NaCl in 800 ccm W. gel., mit 220 ccm 25%ig. HCl versetzt und filtriert) unter häufigem Umschwenken 1 Stunde im lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt. Dann gibt man 10 ccm Bleiessig zu, kühlt ab und füllt zur Marke auf. Man schüttelt mit etwas reiner Tierkohle (¼ Stunde) und polarisiert das fast wasserhelle Filtrat im 200 mm-Rohr. Die abgelesene Zahl ergibt durch Multiplikation mit einem bestimmten, empirisch ermittelten Faktor direkt den Stärkegehalt der Probe in %. Diese Polarisationsfaktoren sind bei Kreisteilung für Kartoffelstärke zu 8,288, für Maisstärke zu 8,478, für Reisstärke zu 8,497 und für Weizenstärke zu 8,420 gefunden (vergl. GSCHWENDNER, Chem.-Ztg. **30**. 761; C. **1906**. II. 914). (Ztschr. f. Spiritusindustrie **30**. 561—62. 26/12. 1907. Berlin. Lab. d. Vereins d. Stärke-Interessenten in Deutschland.) MEISENHEIMER.

W. Plücker, *Die Untersuchung von Eiermilchnudeln.* Vf. hat, um eine bessere Grundlage zur Beurteilung von aus Milch, Eiern und Weizengries hergestellten *Nudeln* zu gewinnen, selbst mit u. ohne Eier u. Milch hergestellte Nudeln untersucht u. gibt die Ergebnisse seiner Verss. in Tabellen an. Zur Entscheidung der Frage, ob Vollmilch bei der Herst. der Nudeln verwendet wurde, kann die Best. der REICHERT-MEISSLschen Zahl des extrahierten Nudelfettes dienen, da dieser Wert bei Eier- u. Weizenfett sehr niedrig ist. Bei Verwendung von mit Benzoesäure, Borsäure oder Salicylsäure versetzten Eikonserven bei der Herst. von Teigwaren können bei Best. der REICHERT-MEISSLschen Zahl größere oder geringere Mengen dieser SS. in das Destillat übergehen und zu Trugschlüssen Veranlassung

geben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 748—54. 15/12. 1907. Solingen.) RÜHLE.

W. Van Rijn, *Eine einfache Bestimmung von fettartigen Bestandteilen in nicht flüssigen Stoffen* gelingt durch Ausschütteln von 1—3 g Substanz mit 50 ccm PAe. durch Eindampfen von 10 ccm der gewonnenen Lsg., Trocknen des Rückstandes bei 100—105° u. Wägen. Die Resultate stimmen z. B. für Kakaopuder gut mit denen überein, die man nach SOXHLET erhält. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1475—77. 21/12. 1907.) LEIMBACH.

B. Kühn, *Über die Polenskezahl.* Die bedeutenden Schwankungen, die in den Werten der POLENSKEschen Zahl bei Doppelbestst. des öfteren beobachtet werden können, sind lediglich auf die Beschaffenheit des Drahtnetzes zurückzuführen, das bei der Dest. der flüchtigen Fettsäuren benutzt wird. Mit einem engmaschigen Cu-Drahtnetz (0,5 mm Maschenweite) erhält man durchgehends etwas niedrigere Werte, als bei der Dest. über freier Flamme, doch liegen die beiderlei Werte bei den vom Vf. angeführten Beispielen sämtlich innerhalb der von POLENSKE für reines *Butterfett* gegebenen Grenzen u. zeigen bei Doppelbestst. nur geringe Schwankungen. Mit einem weitmaschigen Fe-Drahtnetz (1,5 mm Maschenweite) erhält man dagegen viel höhere Werte, die bei den vom Vf. zusammengestellten Beispielen bis zu zwei Einheiten von den mittels Dest. über dem Cu-Drahtnetz und über freier Flamme ermittelten Werten der Parallelbestst. abweichen und sämtlich einen mehr oder minder großen Gehalt an Cocosfett vortäuschen. Die zu den einzelnen POLENSKEschen Zahlen gehörigen REICHERT-MEISSLschen Zahlen dagegen entsprechen einander. Diese Unterschiede in den POLENSKEschen Zahlen sind nicht in dem Wesen des Butterfettes begründet, da bei Schweinefett und Cocosfett die gleichen Unterschiede zu beobachten sind, sie beruhen auch nicht auf der Dauer der Dest., wie die angeführten Verss. zeigen. Vermutlich sind sie auf die größere Wärmekapazität und das geringere Wärmeleitungsvermögen des Fe gegenüber dem Cu zurückzuführen, wodurch bei Verwendung des Fe-Drahtnetzes eine größere Hitzewrkg. als bei der Dest. über einem Cu-Drahtnetz und über freier Flamme eintritt. Infolgedessen gehen bisher nicht für flüchtig gehaltene Fettsäuren mit über, wodurch die Erscheinung, daß bei abnorm hohen POLENSKEschen Zahlen die übergegangenen unl. Fettsäuren stets fest sind, ihre Erklärung finden würde.

Vf. schlägt deshalb vor, entweder über freier Flamme zu destillieren, wie bereits GOSKE (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 491; C. **1907**. I. 1641) und ARNOLD (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 147; C. **1907**. II. 1099) anregen, oder besser über einem Cu-Drahtnetz von bestimmter Beschaffenheit (0,5 mm Maschenweite). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 741—48. 15/12. 1907. Stettin. Chem. Lab. d. K. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Paul Stoepel, *Erkennung echter Macis.* Macispulver, das oft aus Mischungen der Banda- und Bombayware besteht, wird am einfachsten auf letztere wie folgt geprüft: 0,5 g des Pulvers werden mit 5 ccm absol. A. unter häufigem Umschütteln 15 Minuten digeriert. Mit dem Filtrate wird ein Stück Filtrierpapier getränkt und nach dem Trocknen mit sd. Barytwasser übergossen. Das getrocknete Filtrierpapier zeigt bei Bandamacis eine helle, gelbbräunliche, bei Bombaymacis eine ziegelrote Farbe. Mit k. Barytwasser tritt die Rk. weniger deutlich hervor. Ähnlich wie gegen Barytwasser verhalten sich die Farbstoffe gegen Kalkwasser, NaOH und KOH. Die mit $Ca(OH)_2$ resultierenden Farbtöne sind mehr rötlich, die mit Alkalilaugen mehr braun. SS. verändern den Farbstoff nicht. (Apoth.-Ztg. **23**. 34. 11/1. Gehren, Thür.) HEIDUSCHKA.

Adolf Jolles, *Über die quantitative Bestimmung der Pentosen im Harn.* Vf. verwendet hierfür die von ihm zur quantitativen Best. von Pentosen ausgearbeitete titrimetrische Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 36; C. **1906**. I. 706 und Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 196; C. **1906**. I. 1676), welche sich auf die Überführung derselben in Furfurol gründet. Da im normalen Harn, wie Vf. an einer großen Zahl untersuchter Proben zeigt, Substanzen, welche bei Dest. mit HCl Körper mit Aldehydcharakter geben, nicht oder nur in ganz geringen Mengen (unter 0,1%) vorkommen, aus pathologischen Harnen Aceton, Acetessigsäure und andere Disulfit addierende Körper sich schon durch Kochen mit verd. Essigsäure entfernen lassen, kann man die Pentosen durch Dest. mit HCl isolieren und nach Überführung in die Disulfitverb. durch Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Disulfits die Menge derselben ermitteln. Vf. belegt die Brauchbarkeit seiner Methode durch Analysen von Harnen, denen bestimmte Mengen Pentosen zugesetzt waren. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 764—71. Dez. 1907. Wien. Chem.-mikroskop. Lab. von M. u. AD. JOLLES.) DITTRICH.

Ferdinand Jean, *Untersuchung des Erythrosins. Bestimmung von Jod und Chlor in organischen Verbindungen.* Das Erythrosin (*Tetrajodfluoresceinkalium*) wird oft mit 5% *„Rose bengale"* (*Tetrajoddichlorfluoresceinkalium*) versetzt, um die Fluorescenz des Erythrosins aufzuheben und mit NaCl zwecks besserer Löslichkeit des Farbstoffes. In Frankreich ist dieses Gemisch zum Färben von Pastillen, Bonbons, Sirupen u. dgl. erlaubt, in Amerika dagegen nicht. Vf. berichtet daher über eine Methode, die Anwesenheit von Rose bengale im Erythrosin nachzuweisen. Das Verf. besteht darin, den fraglichen Farbstoff einmal ohne Zusatz zu veraschen, ein anderes Mal unter Zusatz von gleichen Mengen Na_2CO_3 und K_2CO_3, sowie der 10—12-fachen Menge reiner gebrannter Magnesia. Ist das Erythrosin frei von organisch gebundenem Chlor, so ergeben die Cl-Bestst. beider Aschen dasselbe Resultat; im anderen Falle, d. h. bei einem Zusatz von Rose bengale ist der Cl-Gehalt der MgO-Asche ein höherer.

In je 50 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten wss. und mit Essigsäure neutralisierten Auszüge dieser Aschen soll zunächst das Jod nach PISANI in der Weise bestimmt werden, daß man nach Zusatz von 1 ccm Jodstärkelsg. mit $^1/_{10}$-n. Silberlsg. titriert; zieht man von dem Gesamtsilberverbrauch die zum Entfärben des 1 ccm Jodstärke nötige Ag-Menge ab, so erhält man die für J gebrauchten ccm Ag-Lsg. — In je weiteren 50 ccm der Lsgg. titriert man dann Cl u. J. mit derselben Ag-Lsg. in Ggw. von Kaliumchromat; man erhält so die dem J u. Cl entsprechende Anzahl ccm der Ag-Lsg. Zieht man hiervon die bei den ersten zwei Titrationen für Jod gebrauchten ccm ab, so erhält man die für Cl gebrauchten ccm Silberlsg. — Die Methode wird an 2 Beispielen erläutert. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 419—20. 15/12. 1907.) VOLLAND.

A. W. K. de Jong, *Ekgoninbestimmung in Java Coca.* Um Fehler zu vermeiden, wie sie der Ekgoninbest. in Java Coca nach GRESHOFF (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 961; C. **1907**. II. 1023) infolge der Mitbestimmung von NaCl, Na_2CO_3, NH_4Cl u. $(NH_4)_2CO_3$ anhaften, löst man die abgewogene Menge saure Alkaloide in Ä. auf, schüttelt die äth. Lsg. ein paar Male mit W. aus, destilliert den Ä. ab und behandelt den Rückstand nach den Angaben von GRESHOFF. Das salzsaure Ekgonin in der wss. Lsg. bestimmt man besonders. Bei Beurteilung der Ekgoninbest. ist zu beachten, daß das saure Alkaloid sich aus Cocain, Cinnamylcocain und Isatropylcocain zusammensetzt. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 42—43. 11/1. 1908. [Okt. 1907.] Buitenzorg.) LEIMBACH.

H. Garner Bennett und **C. D. Wilkinson**, *Die Analyse von Gerbstoffen. Der*

Säuregehalt von Gerbbrühen. Teil I. Zur Prüfung der Methoden zur Best. des Säuregehaltes von Gerbbrühen werden künstliche Lagg. von bekannter Zus. nach verschiedenen Verff. untersucht. Das Holzkohleverf. von SIMAND, das noch jetzt die offizielle Methode der A. L. C. A. ist, ist schon früher als unbefriedigend erkannt worden. Dagegen ist die Kalkwassermethode von PROCTER, bei welcher 10 ccm der filtrierten Lsg. mit Kalkwasser bis zur beginnenden Trübung versetzt werden, im allgemeinen brauchbar, wenn man, um sicher eine Endrk. zu erhalten, etwas reines Tannin zur Lsg. gibt. Zwar gibt die Methode keine theoretischen Resultate, doch sind diese unter allen anderen am besten und übereinstimmend. Vers. mit Gallussäure ergaben, daß etwas mehr Kalkwasser verbraucht wird, als zur Neutralisierung der Carboxylgruppe nötig ist, aber nicht so viel, wie eine weitere Hydroxylgruppe verlangen würde. Wenn also die so gefundenen Zahlen nur empirisch sind, so geben sie doch mit Sicherheit diejenige Säuremenge an, welche l. Ca-Salze zu bilden vermag, womit gerade eine sehr wichtige Funktion dieser SS. zum Ausdruck gebracht wird. Es wäre zweckmäßig, diese Resultate in ccm gesättigten Kalkwassers auf 10 ccm der Gerbbrühe anzugeben. Die Chininmethode von HOPPENSTEDT (Collegium **1907**. 77; C. **1907**. I. 1228), die Gelatinefällungsmethode von KOCH und die Magnesiamethode von KOHNSTEIN und SIMAND bewähren sich nicht.

Vielleicht kann aber in der Anwendung von Bleioxyd eine Untersuchungsmethode gefunden werden. Digeriert man 3 g Bleioxyd mit 100 ccm der sauren Gerbbrühe, so werden alle SS. gefällt bis auf Essigsäure, Ameisensäure und Milchsäure, welche als basische Salze in Lsg. bleiben. 20 ccm des Filtrats titriert man mit $^1/_{10}$-n. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. in Ggw. von Essigsäure und fügt zu anderen 20 ccm das dem verbrauchten $K_4Fe(CN)_6$ äquivalente Volumen einer $^1/_{10}$-n. H_2SO_4. Nach Zusatz von etwas Natriumsulfat erwärmt man etwas und titriert mit $^1/_{10}$-n. KOH in Ggw. von Phenolphthalein. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1186—88. 30/11. [28/10.*] 1907; Collegium **1907**. 441—47. 21/12. [9/12.] 1907. Leeds. Univ. Leather Industries Departm.) FRANZ.

Jan Jedlička, *Einige Bemerkungen zur Analyse des Eichenholzextraktes nach der neuen offiziellen Methode.* Das neue offizielle Schüttelverf. liefert mit Eichenholzextrakt gleichmäßige, bei Doppelbestst. gut übereinstimmende Werte; es erfordert weniger Zeit und gibt einen um 1,7% höheren Gehalt an Nichtgerbstoffen, als das Filterverf. Es empfiehlt sich, das Lösliche chromierten Hautpulvers für sich zu bestimmen und in Abzug zu bringen und, um möglichst gleichmäßige Ergebnisse zu erzielen, den Cr-Gehalt auf 1—1,5% Cr, bezogen auf trockenes Hautpulver, zu erhöhen. (Collegium **1908**. 14—20. 11/1. 1908. [17/12. 1907.] Mitrovitz. Lab. d. Eichenholzextraktfabrik.) RÜHLE.

H. Schlegel, *Zur Untersuchung und Beurteilung der Abziehbilder.* Für die *Herstellung von Abziehbildern* kommen folgende Farben zur Verwendung: Rot: Krapplacke, Blau: Meloriblau (Berlinerblau), Gelb: chromsaures Pb in Verb. mit $PbSO_4$, Grün: Gemenge von Berlinerblau und Chromgelb. Mischtöne werden ebenfalls mit diesen Farben bereitet, sie können nur als Ölfarben verwendet werden. Die Herst. der Bilderbogen erfolgt ausschließlich auf dem Wege des Steindruckes. Die Bilder werden gedeckt und ungedeckt hergestellt. Die Deckschicht wurde früher durch Einreibung des ganzen Bogens mit Bleiweiß erzeugt, jetzt verwendet man *Lithopone*; da diese Deckung nicht alle Vorzüge der Bleiweißdeckung besitzt, werden in letzter Zeit vorzugsweise ungedeckte Bilder fabriziert.

Auf Grund der bestehenden Gesetze ist Vf. der Ansicht, daß die Abziehbilder wegen eines Pb-Gehaltes nicht kurzweg zu beanstanden sind, sondern es muß festgestellt werden, daß das Pb in einer anderen Verbindungsform als chromsaures

oder schwefelsaures Pb vorhanden ist. Das zur Deckung eventuell verwendete Bleiweiß läßt sich dadurch erkennen, daß man über die Bildfläche einen Strich mit einer ca. 10%ig. Na_2S-Lsg. macht. Ist Pb vorhanden, so entsteht sofort ein brauner bis schwarzer Strich, während sich das Chromgelb nur allmählich bräunt. Weitere Anhaltspunkte für eine Bleiweißdeckung erhält man auf folgende Weise: 100 qcm Bildfläche werden mit 10 ccm 10%ig. Essigsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann filtriert und der Rückstand mehrmals mit je 10 ccm W. digeriert. In diesen Lsgg. wird dann das Pb wie gewöhnlich nachgewiesen. Spuren von Pb können auch bei bleiweißfreien Bildern infolge ihres $PbSO_4$-Gehaltes gelöst werden. So wurden bei 2 Proben mit Bleiweiß gedeckter Bilder 20,0, bezw. 39,1 mg Pb, bei 5 Proben ungedeckter Bilder 1,2—6,5 mg Pb gefunden. Quantitativ läßt sich auf diese Weise das vorhandene Bleiweiß nicht bestimmen. Sollte eine solche Best. nötig sein, so kann nur die Best. aller vorhandenen Pb-Verbb. zum Ziele führen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 1—3. 2/1. Nürnberg.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Paul Spiess u. **Alfred Chatelan**, *Apparate und Verfahren zur Konzentrierung wässeriger Flüssigkeiten.* Die Entfernung des W. aus Salz-, Zucker-, Glycerin-(Seifenunterlauge-) Wollschweißlaugen-, Leimbrühen und allgemein aus Fll., die feste oder fl. Stoffe, namentlich organischer Art, gelöst oder suspendiert enthalten, bereitete bisher große Schwierigkeiten. Vff. haben nun ein durch Patent geschütztes Verf. ausgearbeitet, das die Verdampfung von Fll. zur Konzentrierung und Gewinnung der gelösten oder suspendierten Stoffe in billiger Weise ermöglicht und die B. übelriechender Gase oder Dämpfe, sowie das damit oft verbundene starke Schäumen vermeidet. Die zu konzentrierende Fl. wird mit oberhalb 100° sd. aromatischen KW-stoffen, z. B. *Toluol* erhitzt, das entstehende Gemisch von KW-stoff u. W. abdestilliert, worauf der KW-stoff in bekannter Weise aus dem Kondensat abgeschieden und wieder verwendet wird. Es hat sich gezeigt, daß der Kp. des Toluols (111°) bei Anwesenheit von (nassem) W.-Dampf ganz bedeutend — auf ca. 78° — herabsinkt. Die Ausführung des Verfahren kann vorteilhaft derart erfolgen, daß das Toluol einen Abfluß für die zu behandelnde Fl. bildet, und daß hierdurch die Entw. übelriechender Gase und Dämpfe vermieden wird.

Ferner besprechen Vff. eine Apparatur, die sich für die *Extraktion und Ausschüttelung verschiedenartiger wss. Lsgg. in der Hitze* bei Laboratoriumsarbeiten bewährt hat. Auch hierbei findet das binäre Gemisch (W. + Toluol) Verwendung. Durch dessen Kp.-Erniedrigung und die Anwesenheit von Toluoldämpfen wird die Flüchtigkeit mancher Körper mit W.-Dampf reduziert. Außerdem führt die mit dem neuen App. ermöglichte Ausschüttelung in der Hitze unter gleichzeitiger Konzentration der auszuschüttelnden Fl. schneller zum Ziele, als z. B. die entsprechende Arbeit im HAGEMANNschen Extraktionsapp. — Bezüglich der Einzelheiten und Figuren sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 1—6. 33—40. 1/1. u. 15/1.) VOLLAND.

L. Darapsky, *Enteisenung von Grundwasser nach dem Verfahren von Desenissi und Jacobi.* Das Verf. beruht im wesentlichen darauf, daß ein reichlich bemessener Luftstrom zugleich mit dem W. das Sandfilter durchläuft und hierbei das gel. Fe oxydiert und zurückgehalten wird. Vf. beschreibt die nötige Apparatur an einigen Beispielen und geht auf die besonderen Betriebsverhältnisse näher ein. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1160—64. 28/12. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

E. Erdmann, *Die Chemie und Industrie der Kaliumsalze.* Der erste Teil behandelt die mineralogischen, chemischen u. physikalischen Forschungen über die Kaliumsalze. Insbesondere werden die Mineralien, vor allem die selten vorkommenden u. die B. und Wechselzersetzung der Salze unter besonderer Berücksichtigung der VAN'T HOFFschen Unterss. beschrieben. Der zweite Teil behandelt die Verarbeitung der Salze in den chemischen Fabriken, nämlich die Darst. der von den Kalifabriken gelieferten Kaliumsalze u. Kieserite und anderer Erzeugnisse der Kalifabriken und die Verwendung der Fabrikate der Kaliindustrie. Die Abhandlung enthält Figuren u. ein Literaturverzeichnis. (Festschrift zum X. Allgemeinen Deutschen Bergmannstage. Berlin 1907. 121 Seiten. Sep. v. Vf.) MEUSSER.

H. Meyer, *Keramische Industrie.* Bericht über Neuheiten und gegenwärtigen Stand. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 257—73. Juli 1907.) BLOCH.

Reinhold Rieke, *Über die Schmelzbarkeit von Kalk-Tonerde-Kieselsäuremischungen.* Vf. formte aus gefälltem *Calciumcarbonat*, gemahlener *Tonerde*, gemahlenem *Quarzsand* mit Hilfe von Stärkekleister Kegel nach Art der Segerkegel und verglich den F. mit dem von Z-Kegeln in einem elektrischen Ofen mit feinkörniger Kohlewiderstandsmasse unter Einhalten einer annähernd gleichbleibenden Erhitzungsgeschwindigkeit (so daß je zwei aufeinanderfolgende Nummern der Vergleichskegel in 4—5 Minuten umgingen). Diese „Kegelschmelzpunkte" stellen nur ein willkürlich gewähltes Stadium der Erweichung dar und sind durchaus nicht immer proportional derjenigen Temperatur, bei der vollständige Dünnflüssigkeit der betreffenden Massen eintritt. Vf. teilt einige Versuchsreihen mit, bei denen bei konstantem Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4) die Kalkmenge von 0,1—12 Mol. CaO auf 1 Mol. Al_2O_3 variiert wurde. Wie die graphische Darst. der Verss. im Original zeigt, treten Maxima u. Minima auf, die auf bestimmte, größtenteils noch nicht bekannte Doppelsilicate hinzudeuten scheinen. Maximum der Kegelschmelzpunkte (die Zahlen vor der Klammer geben Nummer der Z-Kegel): $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ +38 (etwa 1850°); $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2CaO$ —26 (1550°). — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ —36 (1780°); $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot CaO$ 18—19 (1515°); $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CaO$ 19 (1525°). — $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 33 (1725°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot CaO$ 15—16 (1450°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2CaO$ 10 (1350°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4CaO$ 7 (1285°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 6CaO$ 19—20 (1530°). — Minima: $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot CaO$ 9—10 (1340°); $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 3CaO$ 11 (1360°). — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0{,}45CaO$ +15 (1440°); $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2CaO$ —7 (1280°); $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 5{,}9CaO$ +13 (1400°). — $2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot CaO$ 14—15 (1420°); $4Al_2O_3 \cdot 12SiO_2 \cdot 7CaO$ +9 (1340°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3CaO$ 6—7 (1270°); $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5CaO$ +6 (1265°); $2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 13CaO$ 19 (1525°). — Die Versuchsreihe mit $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 0{,}1—10CaO$ verläuft mehr kontinuierlich; Minimum $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 3CaO$ bei Z-Kegel 5 (etwa 1225°). — Alle mehr als 50% CaO enthaltenden Mischungen zerrieseln nach vorheriger Schmelzung bei langsamem Erkalten vollständig zu einem mikrokrystallinen Pulver. (Sprechsaal **1907**. Nr. 44. 45 u. 46; nach Stahl u. Eisen **28**. 16—19. 1/1. Charlottenburg. Chem.-techn. Versuchs-Anstalt d. Kgl. Porzellan-Manufaktur.) GROSCHUFF.

C. Montemartini, *Über die Hydratation der Zemente.* (Vgl. L'Industria Chimica 7. 169. 185. 217; C. **1907**. II. 1713.) Anschließend an seine früheren Arbeiten, teilt Vf. eine Reihe neuer Verss. mit, sie ergeben folgendes: Läßt man einen Strom von trockenem CO_2 *auf wasserfreien Zement einwirken*, so verändert sich derselbe nicht, pulverförmiger vorher mit W. behandelter Zement gibt dagegen W. ab u. nimmt etwas CO_2 auf. — Ein mit W. gesättigter, *CO_2-freier Luftstrom* wirkt bei 70—75° auf wasserfreien Zement nicht ein, wohl aber auf pulverförmigen, vorher mit W. behandelten Zement, indem W. hinweggeführt wird. — Ein feuchter CO_2-Strom

verändert weder bei mäßigen Temperaturen (bis 212°) wasserfreie Zemente, noch bei Temperaturen über ca. 70° pulverförmige, vorher mit W. behandelte. Aus den Resultaten der aufgeführten Verss. ergibt sich, daß beim Durchlüften die Einw. des Wasserdampfes derjenigen der CO_2 vorangehen muß. CO_2 wirkt nur ein, wenn ein Überschuß von labilem W. vorhanden ist. — Wasserdampf allein vermehrt bei pulverförmigen, vorher mit W. behandelten Zement die Menge des festgebundenen W. (L'Industria Chimica 7. 321—27. 1/12. 337—39. 16/12. 1907. Turin. Polytechnikum.) HEIDUSCHKA.

Bernh. Neumann, *Elektrometallurgie in wässeriger Lösung.* Bericht über die Fortschritte Juli—Dez. 1907, die sich im wesentlichen auf die Metallraffination erstrecken. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 25—29. 17/1. 1908. [22/12. 1907.] Darmstadt.) SACKUR.

A. Schleicher u. G. Schultz, *Untersuchungen über das Rosten von Eisen.* Ausgehend von der Frage, ob *Guß-* oder *Schmiedeeisen* stärker rosten, untersuchten Vff. die Spannungsdifferenz zwischen isoliert in W. aufgehängten Metallstücken (bezw. Metall und Kohle.) Die Spannungsänderungen geben mit chemischen Vorgängen (B. von Schlieren, die wahrscheinlich aus Ferrihydroxyd bestehen, sowie von Rostflecken hauptsächlich am negativen, von Gasblasen am positiven Pol) Hand in Hand. Der *Rostprozeß* kann daher als ein elektrochemischer Vorgang aufgefaßt werden. Schmiedeeisen gegenüber Gußeisen, ferner Kohle, die stärker verrostete Platte bilden die Anoden. Beim Schließen u. Öffnen des Stromkreises tritt Polarisation, bezw. Depolarisation ein. Bei zwei verrosteten Platten fiel die anfangs beträchtliche Spannung allmählich auf Null, während die Fl. sich mit Schlieren anfüllte. — Bei einer blanken und einer rostigen Platte fiel die Spannung erst auf ein Minimum, stieg dann (B. von Schlieren auch an der rostigen Platte) allmählich weit über den Anfangswert, sank dann nach Erreichen eines Maximalwertes (z. B. 0,36 Volt bei 0,00018 Amp.) auf Null (wie beim vorigen Fall) herab. Wird die negative Platte wiederholt blank gemacht, die positive an der Luft getrocknet, so sind Anfangsspannung und Minimum bei jeder Wiederholung höher. — Einen ähnlichen Verlauf der Spannungskurven zeigt blankes Eisen gegen Kohle. Eine isolierte Eisenplatte rostet stärker als eine mit Kohle leitend verbundene. — Bei zwei blanken (guß- oder schmiedeeisernen) Platten ist der Vorgang nur graduell von dem mit einer rostigen u. einer blanken Platte verschieden (das Minimum geht über Null hinaus; Polwechsel). — Bei zwei blanken, einer Guß- und einer Schmiedeeisenplatte stieg die Spannung zuerst, fiel dann fast auf Null, stieg wieder und blieb dann konstant. Gußeisen sendet mehr Schlieren aus und rostet (von zweiten Spannungsanstieg ab) stärker als Schmiedeeisen. (Stahl u. Eisen **28**. 50—53. 8/1. München. Chemisch-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Studie *über die industrielle Krystallisation des Zuckers.* In reinen Zuckerlsgg. wird der Gehalt an *Saccharose* ausgedrückt durch die Gleichung $S = E \cdot c$, wobei E die Wassermenge in 100 Tln. der Lsg., c den Koeffizienten von HERZFELD bedeutet. Für unreine Lsgg. ist diese Gleichung abzuändern in $S = E \cdot c + \varphi(n)$. Die Funktion $\varphi(n)$ ist die „entsättigende Kraft" des vorhandenen Nichtzuckers; sie gibt die Menge Saccharose an, welche eine gesättigte Saccharoselsg. noch aufzunehmen vermag, wenn in ihr die Nichtzuckermenge n gelöst wird. Durch eine Anzahl von Verss. mit Nichtzuckerstoffen der Zuckerrübe wird die Funktion zu $0{,}32 \cdot n$ bestimmt; die obige Gleichung geht demnach über in $S = E \cdot c + 0{,}32 \cdot n$, welche für alle Temperaturen und alle Konzentrationen des Nichtzuckers gültig bleibt. Der Faktor von n ist früher (FRADISS, Bull. et l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **20**. 298) in genügender Übereinstimmung zu 0,4 ermittelt worden. — Mit

Hilfe der angeführten Gleichung wird der Wasser- u. Saccharosegehalt gesättigter Zuckerlsgg. von verschiedenem Reinheitsgrade zwischen 30 u. 95° berechnet und in einer Tabelle wiedergegeben.

Im zweiten Teile der Arbeit wird an der Hand der gefundenen Gleichung das Problem der *Krystallisation der Saccharose* aus reinen und unreinen Lsgg. bei Änderungen der Temperatur u. der Konzentration mit besonderer Berücksichtigung der Übersättigungserscheinungen theoretisch erörtert. Der dritte Teil beschäftigt sich mit der Anwendbarkeit der abgeleiteten Sätze auf die verschiedenen Verff. der Zuckergewinnung in der Praxis. Die Einzelheiten der sehr umfangreichen Abhandlung müssen im Original nachgesehen werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 337—92. Okt. 1907.) MEISENHEIMER.

J. Davidsohn u. G. Weber, *Herstellung neutraler Seifen.* Vff. schlagen vor, für die Herst. neutraler Seifen die überschüssige Lauge nach dem Sieden und Abrichten mittels Ammoniumsalze zu beseitigen. Sie verfuhren bei ihren Versuchen folgendermaßen: In Proben der fertig gesottenen Seifen wird das freie Alkali bestimmt. Zu diesem Zwecke lösen die Vff. 10 g der Probe in ca. 50%ig. A. und verfahren im übrigen genau nach ihrer früher (Seifensieder-Ztg. **34**. 41; C. **1907**. I. 1353) angegebenen Methode. Dann wird die dem freien Alkali entsprechende Menge NH_4Cl zugesetzt und die Seife so lange gesotten, bis der NH_3-Geruch verschwindet. — Alle so erhaltenen Seifen waren vollkommen neutral und frei von Salmiak und NH_3. Eine frische Schnittfläche, mit $HgCl_2$ betupft, zeigte keine Gelbfärbung u. ebenso gab Quecksilberoxydulnitratlsg. keine Schwärzung. (Seifensieder-Ztg. **35**. 2—4. 1/1. Berlin. Lehrinst. f. d. Seifenind.) HEIDUSCHKA.

Ernest Lazuech, *Physikalisch chemische Theorie des Färbens.* Vf. sucht den Färbevorgang auf osmotische Verhältnisse zurückzuführen. Bezeichnet P den osmotischen Druck im Färbebad, p in der Faser, V und v die zugehörigen Volumina, m einen von der Natur der Faser abhängigen konstanten Faktor, so muß zur Erzielung eines Übergangs der Moleküle oder Ionen aus der Lsg. in die Faser die Bedingung $P\,V > m\,p\,v$ bestehen. Vf. erörtert einige Möglichkeiten, wie Temperaturänderung, Dissoziationsverschiebung in der Lsg., um P zwecks Färbung der Faser zu vergrößern oder zwecks Entfärbung zu verkleinern. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 433—34. 29/12. 1907. Paris.) LÖB.

Hugo Kühl, *Die wichtigsten, für die Lack- und Firnisfabrikation in Betracht kommenden Kopale.* Vf. gibt eine kurze Schilderung der *Gewinnung* u. *Zusammensetzung* der Kopale. Außerdem beschreibt er die einzelnen *Handelssorten* näher, die in afrikanische, amerikanische, Kauri- und Manila-Kopale eingeteilt werden. (Pharm. Zentralhalle **49**. 23—26. 9/1.) HEIDUSCHKA.

Ch. Coffignier, *Über die Löslichkeit der halbharten afrikanischen Kopale.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 1143; C. **1907**. I. 517.) Studiert wurden der Benguela-, der weiße u. rote Angola-, der Kongo- u. Sierra-Leone-Kopal. I. *Benguela-Kopal* (aus Guinea), D^{16}. 1,058, erweicht bei 65°, F. 165°, SZ. 123,1, KÖTTSTORFERsche Zahl 157,1. II. *Weißer Angola-Kopal*, D^{17}. 1,055, erweicht bei 45°, F. 95°, SZ. 127, KÖTTSTORFERsche Zahl 159,9. III. *Roter Angola-Kopal*, D^{17}. 1,066, erweicht bei 90°, F. oberhalb 300°, SZ. 128,3, KÖTTSTORFERsche Zahl 131,8. IV. *Kongo-Kopal*, D^{17}. 1,061, erweicht bei 90°, F. 195°, SZ. 132,3, KÖTTSTORFERsche Zahl 131,8. V. *Sierra-Leone-Kopal*, D^{19}. 1,072, erweicht bei 60°, F. 130°, SZ. 110,2, KÖTTSTORFERsche Zahl 123,4. Ungel. blieben in der Siedehitze, in % ausgedrückt, in:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Alkohol	16,50	15,10	38,60	25,30	62,30
Holzgeist	46,90	46,70	68,00	55,30	49,20
Amylalkohol	0,90	1,40	7,00	2,20	4,80
Äther	43,70	27,30	51,20	48,30	47,80
Chloroform	47,30	43,70	65,70	59,60	52,40
Benzol	65,60	50,50	70,00	60,10	56,90
Aceton	24,80	5,40	5,50	45,80	40,30
Terpentinöl	68,80	69,40	77,00	68,20	71,40
Benzaldehyd	14,10	4,30	lösl.	48,70	1,50
Anilin	0,90	3,50	2,30	lösl.	0,70
Amylacetat	1,20	2,70	4,20	0,90	lösl.
CCl_4	74,00	61,30	77,70	66,10	70,90

Nach LIVACHE ist der Angola-Kopal in Cajeputöl völlig l. Nach den Beatst. des Vfs. ist der weiße Angola-Kopal in sd. Cajeputöl zu 9,90%, der rote zu 15,60% unl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1131—43. 5/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

M. M. Richter, *Die Riemenelektrizität als Brandstifterin.* Die Tatsache, daß in letzter Zeit mehrfach Explosionen in verschiedenen Industrien mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Riemenelektrizität zurückgeführt werden müssen, hat den Vf. veranlaßt, die hier obwaltenden Umstände einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Die Art der Unters. ist im Original nachzusehen; die Resultate sind die folgenden: Das Potential an der Riemenscheibe selbst war Null, in der Mitte des Riemens etwa 13000 V. Die Funkenstrecke der in Abständen von 20 Sek. erfolgenden Entladungen betrug 2—3 cm. Das Eisen wurde negativ, der Riemen positiv erregt. Die Erregung differierte beständig und stand im direkten Verhältnis zur Tourenzahl. In der Praxis waren die beobachteten Spannungen durchweg hohe. Baumwollriemen erregen sich erheblich geringer als Lederriemen. Bei einer zum Polieren von Aluminiumbronze benutzten Poliermühle war die Erregung bei 100 Touren die gleiche, ob der Riemen leer oder voll lief. Die Annahme, daß die Riemenelektrizität auf Reibung (Riemenrutsch) beruht, kann daher nicht mehr aufrecht erhalten werden, wahrscheinlich ist die Erregung lediglich auf Abheben des Riemens zurückzuführen.

Wahrscheinlich ist eine Reihe von *Gas-* u. *Staubexplosionen* auf Riemenelektrizität zurückzuführen. Sicher bekannt und vom Vf. persönlich beobachtet sind Benzinentzündungen in den chemischen Waschanstalten bei schnellaufenden Zentrifugen mit unterem Riemenantrieb. Wahrscheinlich ist auch die von BUNTE und EITNER ausgesprochene Ansicht richtig, daß die Riemenelektrizität in der Brauindustrie beim Pichen der Fässer mit maschinell betriebenen Einspritzapparaten als Explosionsursache anzusehen ist. Ob die Riemenelektrizität auch beim Stampfen und Polieren der Aluminiumbronze eine Rolle spielt, läßt der Vf. dahingestellt sein. — Es gelingt, die Riemenelektrizität durch Imprägnieren mit hygroskopischen Verbb., besonders *Glycerin*, zu vernichten. Nach einem Gutachten des Vfs. hat das Bestreichen der Außenseite des Riemens mit säurefreiem Glycerin (1 : 1 W.) wöchentlich einmal zu geschehen. Das Glycerin wirkt auf die Riemen auch konservierend. (Chem.-Ztg. 31. 1255—56. 18/12. 1907. Karlsruhe.) BLOCH.

M. Philip, *Über Chromgerbung.* (Referat für die Versammlung des Württemb. Bez.-Ver. des Ver. deutscher Chemiker am 11/10. 1907.) Überblick über die Entw. und die wissenschaftlichen Grundlagen der Chromgerbung und Besprechung des Einbad- u. Zweibadverf. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 10—13. 3/1. 1908. [19/11. 1907.].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12e. Nr. 191547 vom 19/1. 1906. [28/10. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkoxyacetylverbindungen von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe.* Die Alkohole der hydroaromatischen Reihe, wie *Santalol*, *Menthol*, *Borneol* usw. haben für ihre therapeutische Verwendung den Nachteil, daß sie einen intensiven Geruch und außerdem unangenehme Nebenwirkungen besitzen. Es wurde nun gefunden, daß die Alkyloxyacetylverbb. dieser Körper die wichtigen u. therapeutisch wertvollen Wirkungen der hydroaromatischen Alkohole noch vollständig aufweisen. Infolge ihrer Geruch- und Geschmacklosigkeit, sowie ihrer Fähigkeit, sich leicht zu spalten, sind die neuen Produkte zu innerlicher und äußerlicher Verwendung sehr gut geeignet. Die schädlichen Nebenwirkungen der freien Alkohole sind darin fast vollkommen verschwunden. Die neuen flüssigen Körper haben vor den festen Carbonaten von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe den Vorzug, daß sie nicht nur wie diese geschmacklos, sondern auch so leicht spaltbar sind, daß sie, wie oben erwähnt, äußerlich verwendet werden können. Zur Darst. der Verbb. verfährt man in der Weise, daß man die hydroaromatischen Alkohole mit Alkyloxyessigsäuren oder ihren Derivaten nach einer der für die Darst. von Acetaten üblichen Methoden verestert. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Äthylglykolylborneol*, $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, aus Borneol, Pyridin und Äthoxyessigsäurechlorid, farb- und geruchlose Fl., Kp_{20}. 175—178°. — *Äthoxyessigsäuresantalolester*, Kp_{20}. 185—190°. — *Methoxyessigsäurementholester*, farb- und geruchlose Fl. von schwach aromatischem Geschmack, Kp_{10}. 140°.

Kl. 17g. Nr. 191916 vom 27/3. 1903. [9/12. 1907].

René J. Lévy, Paris, *Verfahren zur Zerlegung von Luft in Stickstoff und Sauerstoff.* Das Verf. benutzt, wie schon ältere Verff., das stickstoffreiche, aus der Zerlegung der fl. Luft in ihre Bestandteile herrührende und wieder verflüssigte Gas zum Waschen der im Rektifikationsapp. aufsteigenden, schon sehr sauerstoffreichen, aber nur noch wenig Stickstoff enthaltenden Gase, um aus denselben mittels der stickstoffreichen Fl. die letzten Stickstoffmengen herauszunehmen (vgl. Patente 158838 und 180014, C. **1907**. I. 1470), und zwar erhält man diese stickstoffreiche Fl., indem man durch die Expansion des Gases selbst eine teilweise Wiederverflüssigung des stickstoffreichen Gases oder des aus der Zerlegung unter Druck herrührenden Stickstoffs bewirkt.

Kl. 17g. Nr. 192594 vom 21/9. 1902. [3/12. 1907].

Georges Claude, Paris, *Verfahren zur Verflüssigung von Gasen.* Die *Verflüssigung schwer kondensierbarer Gase, insbesondere von Luft* geschieht in an sich bekannter Weise durch Leistung äußerer Arbeit in einer Expansionsmaschine und unter Anwendung des Gegenstromprinzips und kennzeichnet sich durch eine solche Führung des expandierten Gases, daß es zunächst einen Teil seiner Kälte zur Verflüssigung eines nicht zur Expansion bestimmten, bereits abgekühlten Teiles des komprimierten Gases, der sich im Zustand der Ruhe befindet, verwendet und dann erst der Gegenstromvorrichtung zugeführt wird, damit in dieser der andere zur Expansion bestimmte Teil des Gases nicht so tief abgekühlt wird, daß während der Expansion sein Wärmegrad wesentlich tiefer liegt, als die kritische Temperatur zu liegen kommt oder er sich in der Maschine verflüssigt. Dabei kann die Expansion des Gases mehrstufig erfolgen, so daß nach jeder einzelnen Expansion ein Teil der vom expandierten Gas erzeugten Kälte zur Verflüssigung eines nicht zur Expansion

bestimmten Teiles des komprimierten Gases verwendet wird. Auch kann die Verwendung der Expansionskälte zur Verflüssigung eines Teiles des komprimierten Gases während der Expansion selbst vorgenommen werden. Ferner kann dem zu verflüssigenden Gase mehr Kälte zugeführt werden, als zur Verflüssigung allein erforderlich ist, damit die bei der Entnahme des fl. Gases auftretende Verdampfung eingeschränkt wird.

Kl. 18a. Nr. 194042 vom 26/5. 1906. [9/1. 1908].

Alphons Custodis, Düsseldorf, *Verfahren zum Verhütten von Gicht- und Erzstaub durch Einführen mittels des Gebläsewindes in den Hochofen.* Dies Verf., welches bisher zur Verschmierung der Formen und zu Verschlackungen im Hochofen führte und daher zu keinem brauchbaren Resultate führte, wird nun dahin verbessert, daß der Staub fein vermahlen, mit Koks, Kohle oder sonstigem Brennstoff, z. B. Naphtha, gemischt und mit Hilfe eines Zerstäubers in die Windleitungen des Hochofens eingeführt wird. Es wird so eine Reduktion des Eisens erzielt, schon bevor es in die eigentliche Schmelzzone gelangt.

Kl. 18a. Nr. 194716 vom 1/8. 1906. [27/1. 1908].

Montague Moore, Melbourne u. **Thomas James Heskett**, Brunswick (Austr.), *Verfahren zum Schmelzen und Verarbeiten von in einem besonderen Reduktionsofen erhaltenem Eisenschwamm in einem Schmelzofen unter einer Schlackendecke.* Um die Wiederoxydation des *Eisenschwamms* selbst unter der Schlackendecke durch deren Gehalt an Ferriverbb. zu verhindern, ist es erforderlich, diese in Ferroverbb. überzuführen, was nun dadurch erzielt werden soll, daß man der Schlacke von Zeit zu Zeit festen Kohlenstoff oder ein anderes Reduktionsmittel zusetzt, welches eine größere Verwandtschaft für Sauerstoff besitzt, als Eisen für Sauerstoff hat. Anstatt festen Kohlenstoff der Schlacke zuzusetzen, kann man auch aus Kohlenstoff hergestellte Ziegel als Ausfütterung für den Schmelzofen benutzen, so daß diese mit der Schlacke in Berührung kommen. Bei der Herst. von *Flußstahl* wird der vorher in einem besonderen Ofen reduzierte *Eisenschwamm* und fester Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltiges Material etwa in gleichen Mengen miteinander vermischt und das Ganze durch Teer o. dgl. zu Ziegel von genügender Dichte geformt, die in der Schlacke im Ofen untersinken, wodurch ein Bad von hochcarburiertem Eisen gebildet wird, welches das Schmelzen des in den Ofen weiter eingeführten Eisenschwammes bedeutend erleichtert. Die Mengen des hochcarburierten Eisens im Ofen und des zugeführten reduzierten Eisens richten sich nach der Qualität des herzustellenden Stahls, so daß also jeder Grad von Kohlenstoffgehalt im Stahl erhalten werden kann. Vorzugsweise wird ein Überschuß an Kohlenstoff in den Ziegeln verwandt, und zwar zum mindesten so viel, um das in den Ziegeln enthaltene Eisen mit Kohlenstoff zu sättigen und außerdem, um die das Metall bedeckende Schlackenschicht in den Ferrozustand überzuführen. Ist dies nicht der Fall, so muß unter Umständen noch fester Kohlenstoff dem Metallbade im Schmelzofen zugesetzt werden.

Kl. 18b. Nr. 192818 vom 15/1. 1905. [6/12. 1907].

Société de Moya & Cie., Paris, *Verfahren zur Herstellung von Flußeisen und Flußstahl.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß es bei der Herst. von *Flußstahl* und *Flußeisen* unter Verwendung der bekannten *Desoxydationsmittel* (Spiegeleisen oder Ferromangan) und unter späterer Rückkohlung in der Gießpfanne möglich ist, die Mengen des zur Desoxydation des fl. Eisens nötigen *Ferromangans* oder *Spiegeleisens* bedeutend herabzusetzen und eine für die Beschaffenheit oder das Gefüge des Metalls günstigere Rückkohlung zu erzielen, wenn in die Birne oder den Ofen

vor Einleitung des Prozesses oder während desselben in das Gefäß oder den Ofen *Alkalisalze* (z. B. *Chlornatrium* oder *salpetersaure Salze*), welche die Schlacke verflüssigen, in geeigneten Mengen eingeführt werden, worauf die *Kohlung* in der Gießpfanne durch Kohle (Holzkohle, Koks, Anthrazit) erfolgt.

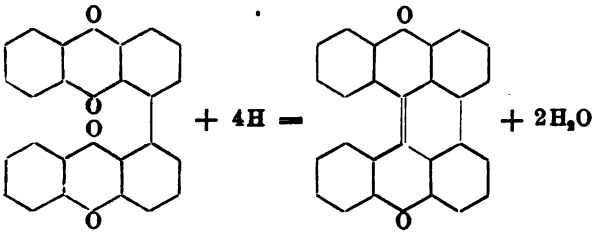
Kl. 22b. Nr. 188193 vom 15/4. 1905. [3/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 172609 vom 26/3. 1904; vgl. C. **1906**. II. 646.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Weitere Unterss. über die Einw. von Alkalien auf die *Benzanthronderivate* haben gezeigt, daß ebenso wie die im Hauptpatent 172609 verwendeten *Kondensationsprodukte aus β-Aminoanthrachinon und Glycerin* auch die entsprechenden *Kondensationsprodukte aus den Homologen* der in den Patt. 171939. 176018. 176019 u. 181176 (vgl. C. **1906**. II. 573. 1787. 1788 und **1907**. I. 1002) verwendeten Ausgangsmaterialien oder aus den *Halogensubstitutionsprodd.* der im Patent 176018 verwendeten *Anthrachinonderivate* und ihrer Homologen, oder aus *α-Aminoanthrachinon* oder *α-Aminoanthrachinonderivaten* befähigt sind, bei der Behandlung mit Alkalien Küpenfarbstoffe zu liefern. Nähere Angaben über diese Prodd. finden sich im franz. Pat. 349531 vom 21. Dez. 1904, ferner im 2. Zusatz 4494 vom 22. Februar 1905, im 3. Zusatz 4685 vom 20. März 1905 und im 5. Zusatz 5045 vom 22. Juni 1905 zu dem genannten franz. Patent. Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigen die gemäß dem Pat. 187495 (vgl. C. **1907**. II. 1367) aus Oxyanthrachinon u. Glycerin gewonnenen *Oxybenzanthrone*, sowie die *Nitrobenzanthrone* des 8. Zusatzes 6435 vom 25. Juni 1906 zum franz. Pat. 349531 und die *Aminobenzanthrone*, indem es nicht gelingt, diese Verbb. nach dem Verf. des Pat. 172609 durch Behandlung mit kaustischem Alkali in Küpenfarbstoffe umzuwandeln. — Der aus *Methylbenzanthron* erhaltene Küpenfarbstoff färbt aus der Küpe die vegetabilische Faser in lila Tönen; die Farbe der Hydrosulfitküpe ist violett mit starker Fluorescenz; die Lsg. in kons. Schwefelsäure grünblau, in Nitrobenzol violett. — Der *Farbstoff aus α-Benzanthronchinolin* (aus α-Aminoanthrachinon durch Kondensation mit Glycerin, Auskochen des Rohprod. mit verd. SS. und Fällen mit Alkalien) stellt, in Hydrosulfit gelöst und durch Luft wieder ausgefällt und getrocknet ein in h. W. u. Natronlauge unl., violettschwarzes Pulver dar; l. in kons. Schwefelsäure schmutzig olivengrün, in 23%ig. Oleum grün, in Nitrobenzol und Chinolin grün. Mit Natronlauge und Hydrosulfit gibt er in der Wärme eine blauviolette Küpe, in der die vegetabilische Faser in blauen Tönen von hervorragender Echtheit angefärbt wird. — Der Farbstoff aus *Chlorbenzanthron* (aus β-Chloranthrachinon und Glycerin oder einem seiner Anhydride, bezw. Ä. oder Ester der letzteren oder des Glycerins) ist ein in W., verd. SS. und in Alkali unl. blauschwarzes Pulver; l. in kons. Schwefelsäure schmutzig violettbraun, in 23%ig. Oleum schmutzig braun, in Eg. swl. bordeauxrot, in Nitrobenzol und Chinolin ll. schön rotviolett und mit intensiv dunkelroter Fluorescenz. Mit Natronlauge und Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine blaurote Küpe, die die vegetabilische Faser mit blauvioletter Farbe anfärbt; die Farbe wird nach dem Waschen und Trocknen blau.

Kl. 22b. Nr. 190799 vom 7/2. 1906. [22/11. 1907].

Roland Scholl, Kroisbach b. Graz (Österreich), *Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten aus α-Dianthrachinonyl.* Das *α-Dianthrachinonyl*, $C_{28}H_{14}O_4$ (franz. Pat. 357239), und dessen Derivate wie *Tetrabrom-α-dianthrachinonyl* und *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* ergeben beim Behandeln mit sauren Reduk-

tionsmitteln, gemäß nebenstehender Formulierung, eine *neue Klasse von Anthracenderivaten*, welche sich mittels rauchender Schwefelsäure in Farbstoffsulfosäuren überführen lassen, die Wolle aus saurem Bade in echten Tönen anfärben. — Das aus α-Dianthrachinonyl in schwefelsaurer Lsg. durch Behandeln mit metall.



Kupfer, Nickel, Eisen, Zink u. dgl. erhaltene Prod. stellt gewaschen und bei 150° getrocknet ein braungelbes Pulver dar, unl. in W., in wss. Alkalien und SS., ll. in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, swl. in tiefsiedenden, organischen Mitteln. Durch Umkrystallisieren aus Xylol oder Nitrobenzol erhält man ihn in gelbbraunen Krystallen. — Das in gleicher Weise aus Tetrabrom-α-dianthrachinonyl erhaltene Prod. ist ein gelbbraunes, grün in konz. Schwefelsäure, gelbbraun in höher sd. organischen Lösungsmiteln l. Pulver, das aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (aus 1-Jod-2-methylanthrachinon u. Kupferpulver erhaltene Rohschmelze) erhaltene Prod. ist ll. grün in konz. Schwefelsäure, schwieriger und gelbbraun l. in sd. Xylol oder Nitrobenzol.

Kl. 22b. Nr. 191111 vom 3/6. 1906. [12/11. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung gelber Küpenfarbstoffe.* Dem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich die *Acetylderivate der halogensubstituierten 1-Aminoanthrachinone*, z. B. das *1-Diacetamino-2,4-dibromanthrachinon* in neue gelbe bis orangegelbe Küpenfarbstoffe überführen lassen, die sich durch gute Echtheitseigenschaften auszeichnen, wenn man die genannten Acetylprodd. einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Die Rohfarbstoffe lassen sich durch Extrahieren mit Nitrobenzol oder durch Erhitzen mit Natriumhypochloridlsg. reinigen. Um die Farbstoffe direkt in reinerer Form und in besserer Ausbeute zu erhalten, wird die Farbstoffbildung in Ggw. von Lösungs-, bezw. Verdünnungsmitteln, wie Nitrobenzol, Naphthalin oder dergleichen vorgenommen, event. unter gleichzeitigem Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Bleiacetat, Natriumcarbonat, gebranntem Kalk, Bleioxyd, Natriumacetat + Kupferchlorür etc. Die erhaltenen Prodd. sind außerordentlich wl. in organischen Lösungsmitteln, unl. in Natronlauge, l. in Schwefelsäure mit roter bis braunroter Farbe. Mit alkal. Hydrosulfitlsg. bilden sie Küpen von gelbbrauner Farbe, aus denen Baumwolle zunächst in trübbraunen Tönen angefärbt wird. Beim Waschen mit W. werden die Färbungen rasch grünlichgelb, um dann allmählich — rascher durch Einführen in verd. Natriumhypochloridlsg. — in Orange überzugehen. Die fertigen Färbungen werden beim Betupfen mit neutraler Hydrosulfitlsg. blau. — Die als Ausgangsmaterialien dienenden *Acetylhalogen-1-aminoanthrachinone* lassen sich darstellen durch Behandeln der *Halogen-1-aminoanthrachinone* mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nach den üblichen Methoden. Man kann z. B. so verfahren, daß man das Halogenaminoanthrachinon mit 5—10 Tln. Essigsäureanhydrid kocht, bis die anfangs rote Farbe der Lsg. in Gelb übergegangen ist; nach dem Erkalten sind die Acetylprodd. abgeschieden. In der Regel erhält man hierbei Gemische von Mono- u. Diacetylderivaten, die durch fraktionierte Krystallisation trennbar sind. Diese Trennung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, da sowohl die Mono wie die Diacetylverbb. u. demnach auch die Gemische derselben Farbstoffe liefern. Die *Acetylkörper* krystallisieren in gelben

Blättchen oder Nadeln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie beim Verseifen z. B. mit Schwefelsäure, in die entsprechenden Halogenaminoanthrachinone zurückverwandelt werden, dagegen beim Schmelzen für sich in die beschriebenen Küpenfarbstoffe übergehen.

Kl. 22b. Nr. 192970 vom 6/11. 1906. [18/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 191111 vom 3/6. 1906; vgl. vorstehend.)

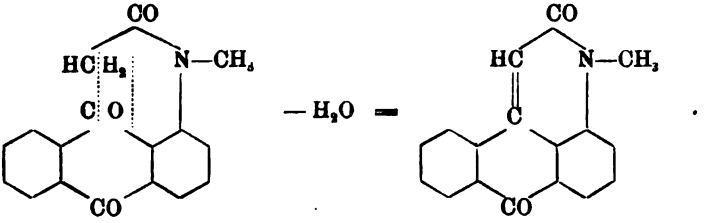
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.* Zu gleichen oder ähnlichen Farbstoffen wie nach dem Hauptpat. gelangt man nun, wenn man an Stelle der *halogensubstituierten 1-Acetaminoanthrachinone* die aus diesen Körpern oder aus halogenfreien 1-Acetaminoanthrachinonen durch Behandlung mit Säurechloriden, wie Phosphoroxy-, Phosphorpenta- oder Sulfurylchlorid erhältlichen Prodd. verwendet. Die genannten Einwirkungsprodd. sind schwache Basen, die sich in Schwefelsäure mit roter Farbe lösen; sie unterscheiden sich hierdurch von den Acetylaminoanthrachinonen, deren Lösungsfarbe in Schwefelsäure gelb ist. Verdünnt man die schwefelsaure Lsg. langsam mit W., so fallen aus ersteren Lsgg. die Basen unverändert aus, während man aus den Lsgg. der Acetylderivate infolge von Verseifung die Aminoanthrachinone erhält. Ferner zeichnen sich die erwähnten Prodd. vor den Acetylderivaten durch ihre viel geringere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Die Darst. dieser Körper kann auch in der Weise erfolgen, daß man die Acetylierung und Säurechloridbehandlung zu einer Operation vereinigt, indem man z. B. das 1-Aminoanthrachinon oder dessen Halogenderivate mit Phosphoroxychlorid anrührt, Essigsäureanhydrid hinzufügt und erwärmt, bis die Rk. beendigt ist. Die Farbstoffe aus den nach vorst. Verf. aus *1-Aminoanthrachinon*, *1-Amino-2,4-dichlor-*, bezw. *-dibromanthrachinon* erhaltenen Umwandlungsprodd. färben Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe orangegelb und sind einander sehr ähnlich.

Kl. 22b. Nr. 191731 vom 1/3. 1903 [22/11. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 172464 vom 1/3. 1903; vgl. C. **1906**. II. 645.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch in der Weise ausführen, daß man an Stelle der dort verwendeten α-Polyaminoanthrachinone hier *p-Aminooxyanthrachinone*, bezw. *p-Aminomethoxyanthrachinone* mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Ggw. von essigsaurem Zinnoxydul kondensiert. Der beispielsweise aus *p-Diaminoanthrasulfindimethyläther* u. *p-Toluidinsulfosäure* erhältliche Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure schwach grün, welche Lsg. beim Verdünnen mit W. blau wird. Ungebeizte Wolle wird in saurem Bade blau gefärbt. — Der aus *p-Aminomethoxyanthrachinon* (dargestellt durch aufeinander folgendes Nitrieren und Reduzieren von dem nach Pat. 75054 [Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. R. 819, bezw. C. **94**. II. 607] erhältlichen α-Methoxyanthrachinon) und p-Toluidinsulfosäure unter Anwendung von Phenol oder Glycerin als Lösungsmittel erhaltene Farbstoff kann durch Überführen in das wl. Kalksalz gereinigt werden. Er entspricht in seinen Eigenschaften vollständig dem aus p-Diaminoanthrachinon u. p-Toluidinsulfosäure nach dem Beispiel III des Hauptpat. erhaltenen Prod. Wird Essigsäure als Lösungsmittel angewendet, so entsteht ein blaues Zwischenprodukt, das ebenfalls identisch ist mit dem entsprechenden Farbstoff aus p-Diaminoanthrachinon. An Stelle von p-Aminomethoxyanthrachinon kann mit demselben Erfolg das in der Patentschrift 94396 (vergl. C. **98**. I. 543) erwähnte p-Aminooxyanthrachinon verwendet werden.

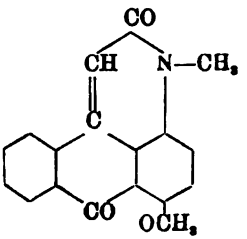
Kl. 22b. Nr. 192201 vom 23/3 1906. [13/11. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* Die *Acetylverbindungen* von *sekundären α-Alkylamino-*, bezw. *Arylaminoanthrachinonen* lassen sich, wie gefunden wurde, durch Behandlung mit Alkalien (alkal. reagierenden Kondensationsmitteln) leicht in neue Anthracenderivate überführen, die als Farbstoffe, bezw. als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von Bedeutung sind. Die Rk. verläuft unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger innerer Kondensation (wahrscheinlich Pyridonringbildung), z. B. nach folgendem Schema:



Zur Darst. der als Ausgangsmaterialien dienenden Acetylverbb. kocht man z. B. die Amine mit dem doppelten bis fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, läßt die Lsg. erkalten, worauf sie sich krystallinisch abscheiden. Sie werden sämtlich durch schwaches Erwärmen mit konz. Schwefelsäure verseift. Die Patentschrift nennt von diesen Acetylverbb. folgende: *Acetyl-1-methylaminoanthrachinon*, gelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: orange. *Acetyl-1-methylamino-4-bromanthrachinon*, grünlichgelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelblich, in konz. Schwefelsäure: orange. *Diacetyl-1,5-dimethyldiaminoanthrachinon*, orangegelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelb. *Acetyl-1-methylamino-4-nitroanthrachinon*, orange Prismen, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelblich. *Acetyl-1-p-tolylaminoanthrachinon*, orange Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: orange. *1-Acetylmethylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon*, granatrote Krystalle: Lsg. in Pyridin: rot, in konz. Schwefelsäure: schmutziggrün. *1-Acetylmethylamino-4-dimethylaminoanthrachinon*, rote Blättchen, Lsg. in Pyridin: rot, in konz. Schwefelsäure: gelblich.

Von den hieraus durch Kochen mit Natronlauge, bezw. Natriummetall und Methylalkohol erhaltenen Kondensationsprodd. nennt die Patentschrift die folgenden: *Kondensationsprod. aus Acetyl-1-methylaminoanthrachinon*, aus Pyridin gelbe Nadeln, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelb mit gelber Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus Acetyl-1-methylamino-4-bromanthrachinon*, aus Nitrobenzol gelbbraune Nadeln, Lsg. in Pyridin: grünlichgelb; in konz. Schwefelsäure: gelb, ohne Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus Diacetyl-1,5-dimethyldiaminoanthrachinon*, orange Nadeln, Lsg. in Pyridin: orangegelb, in konz. Schwefelsäure: gelblich mit himmelblauer Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus Acetyl-1-methylamino-4 nitroanthrachinon*, gelbe Nadeln, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelb mit grüner Fluorescenz. *Kondensationsprod. aus Acetyl-1-p-tolylaminoanthrachinon*, gelbe Krystalle, Lsg. in Pyridin: gelb, in konz. Schwefelsäure: gelb, ohne Fluorescenz. *Kondensationsprod aus 1-Acetylmethylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon*, bronzeglänzende Krystalle, Lsg. in Pyridin: violettrot, in konz. Schwefelsäure: violettrot, auf Zusatz von Borsäure kupferrot. *Kondensationsprod. aus 1-Acetyl-*



methylamino-4-dimethylaminoanthrachinon (*Chlorhydrat*), gelbbraune Prismen, Lsg. in Pyridin: karmoisinrot, in konz. Schwefelsäure: gelb, auf Zusatz von Borsäure gelb fluoreszierend.

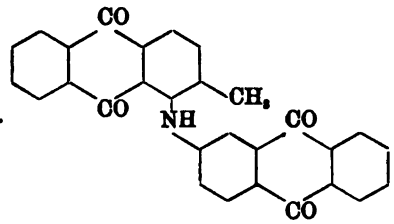
Das Chlorhydrat des Kondensationsprod. aus 1-Acetylmethylamino-4-dimethylaminoanthrachinon färbt ungebeizte Wolle u. tannierte Baumwolle violettrot.

Für das Kondensationsprodukt aus Acetyl-1-methylamino-4-nitroanthrachinon wird die nebenstehende Konstitutionsformel gegeben.

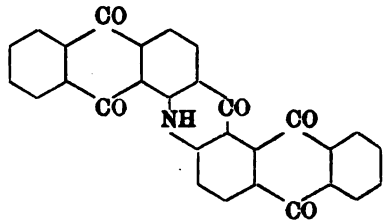
Kl. 22b. Nr. 192436 vom 28/10. 1906. [2/12. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines orangeroten Küpenfarbstoffs.* Das durch Kondensation von *2-Chloranthrachinon* mit *1-Amino-2-methylanthrachinon*, z. B. in Nitrobenzollösung mittels Kupferchlorür-, bezw. -chlorid und Natriumacetat nach Pat. 174699 (vgl. C. **1906**. II. 1225) erhältliche *2-Methyl-1,2'-dianthrachinonylamin* der Formel I. geht nun bei der Behandlung mit Alkalien zweckmäßig bei Ggw. von Oxydationsmitteln, z. B. Bleioxyd in einen orangeroten Küpenfarbstoff von außerordentlich wertvollen Eigenschaften über, dem vermutlich die Konstitutionsformel II. zukommt.

I.



II.



Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure braungelb, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er selbst beim Kochen außerordentlich wl. In Alkali ist er vollkommen unl. Mit alkalischen Reduktionsmitteln, z. B. Natriumhydrosulfit u. Natronlauge, liefert er eine violette Küpe, aus welcher Baumwolle violett angefärbt wird; die violette Farbe geht an der Luft, beim Waschen oder noch schneller durch Oxydationsmittel, wie z. B. Natriumhypochlorit, in ein Orangerot von großer Echtheit über. Für den Farbstoff ist das Färbeverf. des Pat. 139834 (vgl. C. **1903**. I. 743) anwendbar.

Kl. 22b. Nr. 192484 vom 3/11. 1906. [2/12. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Dem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß Oxyanthrachinone in alkal. Lsg. durch Formaldehyd in neue Verbb. übergeführt werden, welche jedoch infolge ihrer Unlöslichkeit tinktoriell ohne Bedeutung sind. Behandelt man dagegen die *Oxyanthrachinone* oder deren Derivate bei Ggw. von Alkali mit Formaldehyd und schwefligsauren Salzen, so entstehen in glatter Rk. neue Körper, die sich von den Ausgangsprodukten durch ihre leichte Löslichkeit in W. unterscheiden und der verschiedensten Verwendung fähig sind. So stellt der *Farbstoff aus Hexaoxyanthrachinon* ein in W. bläulichrotes, ll. und mit Kochsalz, Glaubersalz etc. wieder ausfällbares, dunkelbraunes Pulver dar. Mit verd. Natronlauge liefert er blaue, mit konz. Schwefelsäure violette, mit verd. Schwefelsäure rote Lsgg. In Eg. ist er selbst in der Hitze nur spurenweise l. Er eignet sich ganz besonders zum Baumwolldruck, wobei er — mit Metallbeizen kombiniert — leuchtende Drucke von hervorragenden Echtheitseigenschaften liefert. Ebensolche Farbstoffe erhält man aus anderen Oxy-

anthrachinonen, wie *Hexacyanin* (*Hexaoxyanthrachinon*), *Cyanin R* (*Pentaoxyanthrachinon*, *Alizarinbordeau* (*Tetraoxyanthrachinon*, *Chinalizarin*) etc.

Kl. 22b. Nr. 193121 vom 31/10. 1906. [23/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 158287 vom 29/9. 1903; vgl. C. **1905**. I. 843.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.* Das Verf. des Hauptpat. und des Pat. 158474 (vgl. C. **1905**. I. 844) zur Darst. von *Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe* verläuft nun ebenso glatt, wenn man an Stelle von Metallsalzen die *Metalle* selbst verwendet. Beschrieben ist die Darst. des *Indanthrens* aus *1,2-Aminobromanthrachinon*, des grünblauen Farbstoffs des am. Pat. 801418 aus *1,4-Aminooxy-2-bromanthrachinons* und desselben Farbstoffs aus *1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinon* und eines neuen Farbstoffs aus *1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon;* derselbe stellt ein bronzeglänzendes Krystallpulver dar, unl. in W. und verd. SS., wl. auch in hochsiedenden, organischen Solvenzien mit grüner Farbe. Die Lsg. in kons. Schwefelsäure ist grün; beim Verdünnen der Lsg. mit W. scheiden sich grüne Flocken aus. Ungebeizte Baumwolle wird in der Küpe in lebhaften grünen Tönen angefärbt.

Kl. 22e. Nr. 192529 vom 20/11. 1906. [2/12. 1907].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallocyanine mit Aminen.* Bei der bekannten *Kondensation der Gallocyanine mit Aminen* entspricht die Ausbeute nur der Hälfte des angewandten Gallocyanins, da die andere Hälfte des Gallocyanins durch den freiwerdenden Wasserstoff reduziert wird. Dies durch Beigabe von Oxydationsmitteln zu verhindern, gelingt nicht, weil das Oxydationsmittel zur Oxydation des Amins verbraucht wird. Dagegen gelangt man nur zu theoretischer Ausbeute, wenn die Kondensation bei Ggw. eines *aromatischen Nitrokohlenwasserstoffs* vollzogen wird. Die Menge der anzuwendenden Nitroverb. kann in weiten Grenzen variieren.

Kl. 22e. Nr. 192971 vom 1/9. 1906. [10/12. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs aus Gallocyanin.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man die Base des *Gallocyanins* in wss. Suspension erhitzt, die Base eines neuen Farbstoffs entsteht, der in seinen Eigenschaften vom Gallocyanin durchaus verschieden ist und wesentliche technische Vorzüge bietet. In Form des salzsauren Salzes ist der neue Farbstoff erheblich leichter l. als das Gallocyanin und zeichnet sich auch durch seine rötere und klarere Nuance vor letzterem aus. In seinen Rkk. ist er vom Gallocyanin dadurch charakteristisch unterschieden, daß er im Gegensatz zu letzterem in verd. Sodalsg. unl. ist und sich in Salzsäure von 20° Bé. rein blau löst, während Gallocyanin bekanntlich in roter Farbe darin in Lsg. geht. Getrocknet stellt der neue Farbstoff (Chlorid) ein dunkelgrünes, in W. u. Eg. mit rotvioletter, in kons. Schwefelsäure mit blauer Farbe l. Pulver dar. Die freie Base ist ein in W. unl., dunkelolives Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt und sich in Eg. mit blauvioletter bis blauer Farbe löst. Praktisch verfährt man bei Darst. des neuen Farbstoffs in der Weise, daß man Gallocyaninbase oder deren Alkalisalze in wss. Suspension oder Lsg. erhitzt, bis eine Probe sich in Salzsäure von 20° Bé. mit rein blauer Farbe löst. Statt bei der Darst. des neuen Farbstoffs von der fertigen Base des Gallocyanins auszugehen, verfährt man zweckmäßiger in der Weise, daß man die Base in der Reaktionsflüssigkeit selbst herstellt, indem man die Lsg. oder Suspension des Farbstoffs mit

der entsprechenden Menge eines mineralsäurebindenden Mittels, wie Soda, Ammoniak, Natriumacetat usw., versetzt. — Hierbei ist zu bemerken, daß ein Überschuß der alkal. wirkenden Mittel von keinem nachteiligen Einfluß ist.

Kl. 22c. Nr. 193472 vom 17/11. 1906. [21/12. 1907].

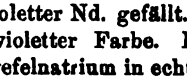
Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe.* Die bisher nicht beschriebenen, die Nitrogruppe enthaltenden und *violette Wollfarbstoffe* darstellenden Safranin derivate werden nun erhalten, wenn man bei der Synthese der Safranine von *p-Nitro-p'-aminodiphenylaminsulfosäuren* ausgeht, diese mit *sekundären* oder *tertiären Aminen*, bezw. deren Sulfosäuren zu dem Indamin oxydiert und das letztere durch Einw. primärer aromatischer Basen, bezw. deren Sulfosäuren und eines Oxydationsmittels in *Safraninsulfosäuren* überführt. Die so erhaltenen *Nitrosafraninsulfosäuren* lassen sich weiter durch Einw. reduzierender Mittel in Farbstoffe überführen, bei denen die violette Nuance der Nitrofarbstoffe nach Blau hin verschoben wird. Für den glatten Verlauf der Rk. ist es von Wert, wenn das primär entstehende Indamin in der Kälte oder beim Erwärmen l. ist, weil nur unter diesen Umständen die Safraninbildung beim Zusammenoxydieren mit einem Amin oder einer Aminosulfosäure rasch u. leicht verläuft. Ist daher bei der B. des Indamins der eine Komponent ein nicht sulfuriertes Produkt, wie z. B. Dimethylanilin, so wendet man als zweiten Komponenten nicht die Monosulfosäure, sondern die Disulfosäure des Nitroaminodiphenylamins an. Die Reduktion der erhaltenen nitrierten Safranine läßt sich sowohl mit sauren Reduktionsmitteln, wie z. B. Eisen und Salzsäure, als auch in neutraler Lsg., z. B. mit Eisenpulver allein, aber auch mit alkal. Reduktionsmitteln, wie z. B. Schwefelnatrium, ausführen. Die Lsgg. der Nitrofarbstoffe in W. besitzen eine dunkelrote oder bläulichrote Farbe, die auf Zusatz von einigen Tropfen konz. Natronlauge tiefblau oder graublau wird, während durch Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure nur wenig Veränderung eintritt. In A. sind die Farbstoffe im allgemeinen swl.; die Farbe dieser Lsgg. entspricht derjenigen der wss. Lsgg. — Die Lsgg. der Aminofarbstoffe in W. sind tiefblau oder rot-, bezw. bläulichviolett; durch Zusatz von etwas konz. Natronlauge werden diese Färbungen etwas röter und stumpfer, während durch einige Tropfen konz. Salzsäure ein starker Umschlag nach Rot eintritt. In A. sind diese Farbstoffe teils swl., teils sll.; die Farbe der Lsgg. entspricht derjenigen der wss. Lsgg. Gegen konz. Schwefelsäure zeigen beide Farbstoffe das typische Safraninverhalten, d. h. sie lösen sich mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Eis erst blau und dann rot wird.

Kl. 22d. Nr. 191863 vom 30/1. 1902. [27/11. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs.* Während man durch Behandlung des p-Dioxydiphenylamins mit Polysulfiden trübe blaue Farbstoffe von ziemlich geringer Intensität und Affinität erhält und auch das nächst höhere Homologe p-Oxyphenyl-p_1-oxytolylamin (aus p-Aminophenol und o-Cresol) ganz ähnliche Farbstoffe liefert, wird nunmehr das *p-Oxyphenyl-p_1-oxyxylylamin* durch Polysulfide in einen violetten Farbstoff verwandelt, der eine hervorragende Affinität zur Faser und eine bis jetzt von keinem Schwefelfarbstoff erreichte Intensität besitzt. Das p-Oxyphenyl-p_1-oxyxylylamin wird durch Reduktion des Indophenols aus p-Aminophenol und p-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 4 : 5$) gewonnen, doch kann auch gleich das Indophenol selbst der Schwefelalkalischmelze unterworfen werden. Das in üblicher Weise aus p-Xylenol u. p-Aminophenol in Form des Natriumsalzes erhaltene *Indophenol* bildet grünglänzende Krystalle. Das aus

der wss. Lsg. mit Salzsäure gefällte freie Indophenol ist ein zinnoberrotes, in A., Ä., Bzl. mit roter Farbe ll. Krystallpulver. Versetzt man die warme alkoh. Lsg. mit h. W. bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich beim Erkalten das Indophenol in roten Krystallen, F. 154°, ab. Die Reduktion des Indophenols kann mit Schwefelnatrium oder anderen Reduktionsmitteln, wie z. B. Zinkstaub, ausgeführt werden; das so erhaltene p-Oxyphenyl-p_1-oxyxylylamin ist ein in k. W. swl., in h. W. etwas leichter l., farbloser Körper, F. 158°; ll. in verd. SS. und Alkalien; alkalische Lsgg. oxydieren sich rasch an der Luft. In A., Ä. ist der Körper ll., in Lg. swl. — Der in üblicher Weise als Natriumsalz gewonnene Schwefelfarbstoff bildet kleine, bräunlich metallglänzende Krystalle, die in W. violett l. sind; durch Schwefelnatriumzusatz wird die Lsg. blau. Durch SS. wird aus den Lsgg. des Natriumsalzes die freie Farbsäure als rotvioletter Nd. gefällt. In kons. Schwefelsäure löst sich die Farbstoffsäure mit blauvioletter Farbe. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle bei Ggw. von Schwefelnatrium in echten, tiefvioletten Tönen.

Kl. 22d. Nr. 192530 vom 4/10. 1906. [9/11. 1907].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe.* Behandelt man *Arylsulfoderivate des Aminooxydiphenylamins* der folgenden allgemeinen Formel: OH— —NH—  —NH·SO_2·R, z. B. *p-Toluolsulfo-p-amino-p'-oxydiphenylamin*, mit Natriumpolysulfid, so entstehen zunächst geschwefelte Prodd., welche Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade in blauen Tönen anfärben, jedoch nicht säureecht sind. Die so erhaltenen Prodd. sind in W. ll. und enthalten noch den Arylsulforest. Werden sie aber mit kons. Mineralsäure (Schwefelsäure) behandelt, so wird die Arylsulfogruppe abgespalten, und es entstehen Farbstoffe, welche Baumwolle in schönen blauen, nicht mehr säureempfindlichen, licht- und waschechten Tönen anfärben und erheblich größere Färbekraft und schönere Nuancen als die aus p-Oxy-p'-aminodiphenylamin durch Verschmelzen mit Alkalipolysulfid direkt erhaltenen bekannten Farbstoffe besitzen.

Kl. 22e. Nr. 191112 vom 16/8. 1906. [7/11. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs.* Ein Wolle in saurem Bade echt rot färbender, in W. rot l. Farbstoff wird nun erhalten, wenn man rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf *Methylthiosalicylsäure*, $C_6H_4(COOH)^1(S\cdot CH_3)^2$, einwirken läßt. Der Prozentgehalt der rauchenden Schwefelsäure kann hierbei in weiten Grenzen schwanken; je hochprozentiger die S., um so leichter u. bei um so niederer Temperatur findet die Farbstoffbildung statt.

Kl. 22e. Nr. 192682 vom 26/2. 1907. [11/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 191097 vom 18/10. 1906; vgl. früheres Zus.-Pat. zu Nr. 191098, C. **1907**. II. 2096.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.* Das als *Indirubin* beschriebene Kondensationsprod. von Indoxyl mit Isatin von der Konstitution $C_6H_4<^{NH}_{CO}>C = C<^{C_6H_4}_{CO}>NH$ liefert bekanntlich beim Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln eine Küpe, aus welcher aber Baumwolle wegen zu geringer Affinität des Farbstoffs zur Faser nur in wertlosen Lilanuancen von sehr schlechter Waschechtheit angefärbt wird. Durch Einführung von *Halogen* in das Mol. des Indirubins werden nun neue wert-

volle Küpenfarbstoffe erhalten, die gegenüber Indirubin den großen Vorteil wertvoller violetter bis heliotropartiger Nuancen von großer Intensität und Lebhaftigkeit und infolge gesteigerter Affinität zur Faser vorzügliche Echtheitseigenschaften aufweisen. Unter den Halogenen hat sich namentlich das Brom als wertvoller Substituent erwiesen. Die Einführung desselben in das Mol. des Indirubins geschieht durch Behandeln des letzteren mit Brom und bromabgebenden Substanzen am besten unter Verwendung indifferenter Lösungs-, bezw. Verdünnungsmittel, vorzugsweise Nitrobenzol. Der so aus annähernd gleichen Teilen erhaltene Farbstoff stellt gewaschen und getrocknet ein violettes Krystallpulver dar. In konz. Schwefelsäure ist dasselbe mit grünblauer Farbe l. (namentlich beim Erwärmen); auf Zusatz von W. zur Lsg. erfolgt Ausscheidung rotvioletter Flocken. Rauchende Schwefelsäure löst unter B. einer Sulfosäure mit prachtvoll violetter Farbe. Beim Ausgießen der Lsg. in W. tritt B. einer rotvioletten Lsg. ein, aus welcher die *Farbstoffsulfosäure* auf Wolle in lebhaften Lilanuancen aufgeht. In Anilin und Nitrobenzol löst sich der neue Farbstoff schon in der Kälte ziemlich leicht, in der Hitze spielend mit violettroter Farbe, in Bzl. in der Kälte kaum, in der Wärme ziemlich leicht mit rotvioletter Farbe, in A. auch in der Hitze nur schwer ebenfalls mit rotvioletter Farbe. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln wird eine hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher ungebeizte Baumwolle in intensiven violetten Färbungen von guter Waschechtheit und vorzüglicher Chlorechtheit angefärbt wird. Bei Anwendung größerer Mengen Brom werden höher bromierte Produkte erhalten. Ein solches stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein braunviolettes Krystallpulver dar. Dasselbe löst sich in konz. Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen mit grüner Farbe. Aus der Lsg. fällt W. den Farbstoff in Form bordeauxroter Flocken aus. Rauchende Schwefelsäure löst den Farbstoff mit Lilafärbung, auf Zusatz von W. und Erwärmen tritt mit schön violetter Farbe Lsg. ein; aus der Lsg. geht die gebildete Farbstoffsulfosäure mit lebhafter Lilanuance auf Wolle auf. In A. und Bzl. ist der neue Farbstoff auch in der Hitze so gut wie unl. Anilin löst in der Kälte kaum, in der Wärme ziemlich leicht mit rotvioletter Farbe, Nitrobenzol in der Kälte nur sehr schwer, in der Hitze leicht mit prachtvoll violettroter Farbe. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln wird ebenfalls eine hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher Baumwolle in lebhaften violetten Tönen angefärbt wird, welche beim kurzen Seifen der Färbungen bei 90° in eine sehr lebhafte, durch vorzügliche Echtheitseigenschaften ausgezeichnete Heliotropnuance übergehen.

Kl. 22e. Nr. 193150 vom 21/12. 1906. [14/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; vgl. I. Zus.-Pat. zu Nr. 182261, C. **1907**. II. 867.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs.* Ein blauer Küpenfarbstoff wird nun nach dem Verf. des Hauptpat. unter Umständen in violetten, bronzeglänzenden Nadeln erhalten, wenn an Stelle von Isatin dessen *Chlorid* mit *3-Oxy-(1)-thionaphthen*, bezw. seiner Carbonsäure (*3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure*) in molekularen Mengen, unter Ausschluß von W., kondensiert wird.

Kl. 22e. Nr. 193272 vom 3/1. 1907. [18/12. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich *Anthranol* mit *Isatinchlorid* schon beim einfachen Erhitzen, vorteilhaft unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, zu einem Farbstoff kondensiert, der wohl in W. unl. ist, aber

durch Reduktionsmittel in Form seiner Leukoverb. in Lsg. geht. Aus der Lsg. nehmen Textilfasern die Leukoverb. auf und färben sich bei Zutritt der Luft in schönen echten roten Tönen an. Der neue Farbstoff ist unl. in W., ll. mit roter Farbe in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Ä., A., Bzl., Eg.. Beim Erwärmen in wss. Suspension mit Reduktionsmitteln, wie z. B. *Hydrosulfit*, geht er mit gelber Farbe in Lsg., aus welcher sich bei Luftzutritt der Farbstoff wieder abscheidet.

Kl. 22*f*. Nr. 192485 vom 4/1. 1907. [11/12. 1907.]

Scherfenberg & Prager, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen roter, orangener oder violetter Nuancen aus Eisenoxydulsalzen.* Ohne Anwendung der bisher erforderlichen hohen Temperaturen werden nun Farbstoffe von oranger, roter oder violetter Nuance, besonders schönem Feuer und großer Deckkraft, ohne daß freie Säuren entweichen, dadurch erhalten, daß *Eisenoxydulsalze*, z. B. *Eisenvitriol*, mit *Erdalkalien* in trockenem Zustande innigst in solchen Verhältnissen vermahlen werden, daß sich schon während des Vermahlens in Ggw. des Krystallwassers und der Feuchtigkeit der zur Verwendung kommenden Materialien ein basisches Eisensalz bildet. Das erhaltene Gemenge beginnt bereits bei verhältnismäßig niederen Temperaturen, beispielsweise 200°, sich umzusetzen, worauf das gebildete Eisenoxydul beim weiteren Erhitzen rasch in die Eisenoxydstufe übergeht, welche die Färbung des Gemisches hervorbringt. Bei der während des Glühens stattfindenden Rk. zwischen dem Eisensalz und dem Erdalkali wird die ganze S. des Eisensalzes gebunden und es entweicht keine freie S., so daß die Ausübung des Verf. in einem beliebigen Calciniergefäße vorgenommen werden kann. Als Verdünnungsmittel, welche bei dem Verf. sehr gut angefärbt werden, können dem Gemenge vor dem Erhitzen *Erdalkalisulfate*, wie *Gips*, *Magnesiumsulfat*, und zwar am besten solche, welche durch Fällung, z. B. aus dem *Bisulfat der Salpetersäurefabrikation* mittels Kalk erhalten sind, beigemengt werden. — Durch Beigabe von Chlorsalzen zu der zu calcinierenden Mischung werden violett nuancierte Farbstoffe erhalten.

Kl. 22*f*. Nr. 192531 vom 24/8. 1906. [11/12. 1907].

Joannes Claude Antoine Meyer, Lyon, Frankr., *Verfahren zur Herstellung von Zinksulfid aus zinkhaltigen Mineralien.* Das Verf. bezweckt die Erzeugung eines gut deckenden und deshalb von gefärbten Metallsulfiden (Blei, Cadmium, Zinn, Eisen, Mangan) frei sein müssenden *Zinksulfids*, als Bleiweißersatz, u. beruht auf der Beobachtung, daß beim Fällen aus essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Bleiacetat nicht, wie beim Fällen aus saurer Lsg. zuerst Zink und dann erst Eisen fällt, sondern daß die Einw. des Schwefelwasserstoffs umgekehrt ist, daß also zunächst Eisen mit Bleisulfid und erst dann Zinksulfid niedergeschlagen wird. Um die Rk. vollständig in diese Bahn zu lenken, muß die Bleimenge größer sein, als die Eisenmenge und mindestens 2 % von derjenigen des Zinks betragen, oder es muß eine kleine Menge *Schwefelsäure* zugegen sein. Wenn die verwendeten *Zinkmineralien* nicht selbst Blei enthalten, so müssen also *bleihaltige Erze* zugesetzt werden, vorteilhafterweise in genügender Menge, um einen Schwefelsäurezusatz überflüssig zu machen. Die in Essigsäure aufzulösenden Zinkmineralien (Carbonate oder Sulfide) werden natürlich wie üblich vor dem Behandeln mit genügend verd. *Essigsäure* geglüht.

Kl. 22*f*. Nr. 192732 vom 25/12. 1906. [6/12. 1907].

Edward Charles Ludwig Kressel, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Kalkfarben.* Um eine möglichst gleichmäßig gefärbte *Kalkfarbe* zu erzielen, wird

eine *alkoholische* oder dergleichen Lsg. des betreffenden Farbstoffes in eine mit Rührwerk versehene Vakuumvorrichtung gefüllt und diese nach Ingangsetzen des Rührwerkes mit gemahlenem *Ton* (z. B. mit *Augit*) beschickt. Nachdem das Rührwerk die ganze Mischung zu einem gleichmäßigen Brei verarbeitet hat, wird das Vakuum eingesetzt und das Lösungsmittel behufs Rückgewinnung und Erreichung einer allmählichen Auffärbung verdampft und kondensiert. Die zurückgebliebene M. ergibt die gewünschte Farbe in trockenem, mahlfähigem Zustande.

Kl. 22g. Nr. 191552 vom 27/10. 1905. [11/11. 1907].

S. Diesser, Chemisches Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie, Zürich, *Verfahren zur Auflösung von Horn und hornhaltigen Körpern.* Zweck des neuen Verf. ist, *Keratin* und *keratinhaltige Substanzen*, wie *Horn* und *Hornabfälle*, behufs Weiterverarbeitung in Lsg. zu bringen. Um dies zu erreichen, werden die genannten Körper mit *Fett- oder Harzsäuren*, oder mit fett- oder harzsäurehaltigen Substanzen, wie *eingekochtem Leinöl, Leinölsäure, Holzölsäure, Harzsäure*, in der Wärme mit oder ohne Druck behandelt. Die danach herzustellenden Erzeugnisse sollen zunächst in der *Firnis-, Lack- und Malerfarbenfabrikation* als Zusatz zu Bindemittel oder Farbkörper behufs Erzielung größerer Widerstandsfähigkeit gegen die Wrkg. der Atmosphärilien oder Einfluß chemischer Agentien dienen. Eine weitere Verwendung sollen die Prodd. in der Elektrotechnik finden als *Isolierlacke*, dann aber auch als *Isolierkörper*, unter Nutzbarmachung bekannter Oxydations- oder Polymerisationsvorgänge bestimmter Öle.

Kl. 22g. Nr. 192080 vom 26/1. 1907. [22/11. 1907].

Hermann Bruhn u. **Carl Timpke**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines Farbenbindemittels aus Isländisch Moos.* Um ein sofort verwendbares und vorrätig zu haltendes Farbebindemittel aus *Isländisch Moos* zu erhalten, wird das Moos stark geröstet und dann pulverisiert, zweckmäßig auch noch mit einer kleinen Menge Soda vermischt. Das erhaltene Produkt ist insofern verwendungsbereit, als es nur mit der Farbe vermischt und unter Umrühren mit sd. W. übergossen zu werden braucht, um eine streichfertige Farbe zu liefern. Das gemahlene Präparat kann, soweit es sich nicht auflöst, im Anstrich bleiben; ein Sieben oder Filtrieren wie bisher ist nicht nötig, denn die etwa ungelöst gebliebenen Teile sind infolge der vorangegangenen Pulverisation so fein zerteilt, daß sie im Anstrich nicht sichtbar werden. Das Verf. bedingt auch eine große Ersparnis an Isländischem Moos, die unter Umständen 75% betragen kann.

Kl. 22g. Nr. 192642 vom 27/5. 1906. [5/12. 1907].

Albert Winther, Leipzig, *Malerfarben, die als Bindemittel Alkalisilicate enthalten.* Malerfarben, die als Bindemittel *Alkalisilicate* enthalten und die neben dem Farbenpigment noch Glas- oder Mineralpulver enthalten können, werden leicht an der Luft zu rasch dick und zähflüssig, was ihre Verwendung namentlich bei größeren Arbeiten erschwert. Das soll nun durch einen Zusatz von Alkalisulfat zum Bindemittel verhütet werden.

Kl. 22i. Nr. 189515 vom 1/12. 1905. [9/11. 1907].

The Gum Tragasol Supply Company Limited, Hooton, England, *Verfahren zur Gewinnung von Tragasolgummi aus Johannisbrotkernen.* Um einen möglichst wenig gefärbten *Tragasolgummi* aus Johannisbrotkernen zu gewinnen, werden die gespaltenen Kerne zweckmäßig nach Entfernung der Keime mit W. unter Zusatz eines den Farbstoff der Schale unl. machenden Körpers, wie *Formaldehyd* oder *Trioxymethylen*, und zwar zuerst bei gewöhnlicher und dann bei erhöhter Tempe-

ratur unter wiederholtem Wasserzusatz ausgelaugt, worauf die entstandene Lsg. von den festen Rückständen, zweckmäßig durch Auspressen, getrennt wird. Dabei kühlt man den aus der Presse ausfließenden Gummi rasch, zweckmäßig unter Umrühren, ab, um eine gleichmäßige Verteilung des zugesetzten Körpers in der Fl. aufrecht zu erhalten.

Kl. 22i. Nr. 190658 vom 24/9. 1905. [8/11. 1907].

Alexander Bernstein, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus Casein.* Zur Herst. eines Klebstoffes von hoher Bindekraft aus *Casein* wird zuerst das feuchte Casein entweder in der Magermilch selbst oder nach Ausscheidung aus der Magermilch durch Hinzufügung von *Alkalien* oder alkalischen Salzen in bekannter Weise in Lsg. gebracht. Hierauf wird das Chlorid eines Metalles, wie z. B. *Calcium-*, *Barium-* oder *Magnesiumchlorid* im Überschuß zugefügt und alsdann *Natron-* oder *Kaliwasserglas*. Hierbei tritt das Casein in Verb. mit den Metallen des zugefügten Chlorids, und ferner entsteht eine wechselseitige Zersetzung des Chlorids u. des Wasserglases, indem sich Chlornatrium bezw. -kali bildet und die Silicatverb. des im Chlorid enthaltenen Metalles. Letztere Verb., wie z. B. *kieselsaure Magnesia*, würde sich ohne Ggw. des gelösten Caseins als unl. Körper abscheiden. Unter den vorliegenden Verhältnissen aber gehen die *Silicate der Metalle* in einen *kolloidalen Zustand* über, ähnlich wie die Lsg. des Caseins, u. die Mischung beider Substanzen erhöht die Klebekraft der Caseinlsg. Dem so gewonnenen Klebstoff können die bekannten Zusätze von Glycerin, Harzen und anderen für diesen Zweck benutzten Stoffe gemacht werden. Der eingetrocknete Klebstoff bildet einen festen und undurchsichtigen Körper, welcher ähnlich wie Leim in k. W. quillt und in w. W. l. ist.

Kl. 22i. Nr. 192344 vom 4/1. 1906. [24/12. 1907].

Wladimir Ssadikow, St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelleim.* Verf. zur Herstellung und Eigenschaften des *Schwefelleims* (*Thioglutin*) vgl. C. **1907**. I. 1437.

Kl. 23a. Nr. 190959 vom 18/2. 1905. [15/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185987 vom 21/1. 1904; vgl. C. **1907**. II. 1765.)

Norddeutsche Wollkämmerei & Kammgarnspinnerei, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von Fettmischungen.* Es hat sich bei weiterer Bearbeitung des Hauptpatentverf. ergeben, daß sich auch bei Verwendung von wollfetthaltigen Produkten an Stelle von Wollfett wasseraufnahmefähige Fettmischungen erhalten lassen, wenn man die von der Knochenkohle absorbierten wasseraufnehmenden Fettteile anstatt mit A., Ä. od. dgl. Lösungsmitteln mit Wollfettlsgg. oder sonstigen Fettlsgg. auszieht.

Kl. 23b. Nr. 191839 vom 13/10. 1906. [6/12. 1907].

Curt Koettnitz, Deuben, Bez. Dresden, *Verfahren zur Abscheidung von Asphalt und asphaltartigen Stoffen aus Mineralölen und Mineralölrückständen.* An Stelle der bisher zur *Abscheidung von Asphalt* u. dgl. aus namentlich deutschen, aber auch ausländischen Rohölen benutzten Stoffe, wie Benzin und Fuselöl, sollen nun mit Vorteil *Essigsäureester* (Essigsäurepropyl-, -butyl-, -amylester), insbesondere aber *Essigsäureäthylester*, benutzt werden. Beim innigen Vermischen der Rohöle u. dgl. mit diesen Estern fallen die *Asphaltstoffe* sofort aus u. können in einem Asphaltkessel abgezogen u. dort durch schwache Erwärmung (Kp. des Essigesters 77°), event. im Vakuum, von etwa noch anhaftenden Essigätherresten befreit werden. Der sich dabei ergebende Rückstand ist eine tiefschwarze, wachsartige M. (*Kabelwachs*), welche sich

besonders zu *Isolierzwecken* eignet. Das im Essigester gelöste Öl wird nach einem zweiten Kessel abgelassen, in welchem beide Stoffe ebenfalls durch schwache Dest. getrennt werden, wobei infolge des niedrigen Kp. des Essigesters das Öl ohne jede Zers. erhalten wird.

Kl. 23e. Nr. 191399 vom 8/4. 1905. [2/12. 1907].

Jarig Philippus Van der Ploeg, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Kohlenwasserstoffen u. dgl.* Zwecks Herst. von *Stauböl* oder *Schmieröl* können nun die *schweren Mineralöle* durch Zusatz von *stickstoffhaltigen organischen Basen*, wie *Pyridin*, *Chinolin* oder *Alkaloiden*, wasserl. u. emulgierbar gemacht werden, wenn durch gleichzeitigen Zusatz von *Ammoniak* oder *wss. alkal. reagierender Legg. anorganischer oder organischer Alkaliverbb.* eine schwach alkal. Rk. der Lsg. herbeigeführt wird.

Kl. 23e. Nr. 191840 vom 4/4. 1907. [7/12. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 10/12. 1906 gewährt worden.)

Edward Goodrich Acheson, Stamford (Ontario, Canada), *Verfahren zur Überführung von fettigem Graphit in eine mit Wasser und Öl gut mischbare Form.* Um fettigen Graphit, welcher bekanntlich die Neigung besitzt, sich zu räumlich meßbaren Teilchen zu verbinden oder *Flocken* zu bilden, in eine mit W. und Öl gut mischbare Form zu bringen, und dadurch als *Schmiermittel* besser verwendbar zu machen, wird nun der *Graphit* mit einer *tanninhaltigen Lsg.* (Galläpfel, Teeblätter, Catechu, Sumach, Tannenrinde, Eichenrinde und viele andere Rinden, Blätter, Nüsse, Hölzer oder Stoffe, welche Rkk. wie das Tannin zeigen) oder einem *Extrakt von Stroh* behandelt. Sowohl in wss. Suspension als auch in Mischung mit Öl bildet der so *entflockte* Graphit ein gutes Schmiermittel, in erster Form z. B. vorteilhaft zum Schmieren der *Zylinder von Dampfmaschinen.*

Kl. 23d. Nr. 191113 vom 25/6. 1905. [27/11. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Anm. vom 19/12. 1904 gewährt worden.)

Maurice Nicloux, Paris, *Verfahren zur Verseifung von Ölen u. Fetten mittels Ricinussamen oder Cytoplasma bei vorherigem Zusatz eines neutralen Mittels.* Die *Verseifung von Fetten u. Ölen* mittels *Ricinussamen* u. dergl., welche von NICLOUX verschiedentlich beschrieben ist (vergl. u. a. Pat. 141413 u. 188511, C. **1903** II. 1301 u. **1907**. II 1766), soll nun noch durch Beigabe einer Lsg. von *Calcium-* u. *Magnesiumsulfat* ergiebiger gemacht werden.

Kl. 23d. Nr. 191238 vom 14/3. 1905. [27/11. 1907].

Fratelli Lanza, Turin, *Verfahren zur Zerlegung des aus Fetten u. fetten Ölen gewonnenen Fettsäuregemisches in Ölsäure und feste Fettsäuren.* An Stelle durch Abpressen der Ölsäure soll nun das Fettsäuregemisch durch Vermischen mit einer wss. Lsg. von *Sulfoölsäure* (durch Behandeln von Ölsäure mit 66%ig. Schwefelsäure erhalten) geschieden werden. Beim Stehen einer solchen Mischung von Fettsäuregemischspänchen, Schabsel u. dgl. und wss. Sulfoölsäure sammelt sich auf der Oberfläche der Fl. die *Ölsäure* zu einer lichten, mit Schaum bedeckten Schicht, u. unter dieser die Hauptmenge der *festen Fettsäuren* (*Palmitin-* und *Stearinsäure*) in kleinkrystallinischer Form. Der Rest der festen Säuren findet sich fein zerteilt schwebend in der unterstehenden wss. Sulfoölsäurelösung.

Schluß der Redaktion: den 27. Januar 1908.

Cloëtta 534.
Coffignier, Ch. 564.
Colson, A. 511.
Conte, A. 543.
Couriot 510.
Crafts, J. M. 517.
Curie, S. 512.
Custodis, A. 567.
Darapsky, L. 561.
Davidsohn, J. 564.
De Heen, P. 507.
Delage, Y. 541.
Demoussy, E. 535.
Diels, O. 516.
Diesser, S., Chemisches Laboratorium und Versuchsstation für Handel u. Industrie 578.
Doht, R. 552.
Donselt, W. 545.
Eggers, H. E. 542.
Epstein, F. 552.
Erdmann, E. 562.
Erfle, H. 508.
Ernyei, E. 556.
Errera, G. 523.
Étard, A. 540.
Ewers, E. 556.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 566. 571. 573.
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. 573.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 570. 575.
Faucheron, L. 543.
Faust, E. St. 550.
Feist, K. 527.
Fermi, Cl. 543.
Fierz, H. E. 526.
Fingerling, G. 555.
Foerster, F. 507. 553.
Fornaini, M. 512.
Forster, M. O. 526.
Gardner, J. A. 549.
Garrod, A. E. 550.
Gasparini, O. 553.
Gesellschaft für chem. Industrie in Basel 575.
Gleditsch 550.
Gley, E. 541.
Goldschmidt, V. 551.
Gnehm, R. 529.
Goria, A. 535. 539.
Gorter, K. 524.
Goupil 545.
de Gramont, A. 506.
Grombach, A. 555.
Guthrie, C. C. 538.
Guye, Ph.-A. 511.
Haber, F. 511.
Hall, A. A. 551.
Hamburger, H. J. 537.
Harries, C. 510. 522.
Harris, I. F. 534.
Hartwich, C. 534.
Hassreidter, V. 556.
Hayduck, F. 544.
Hekma, E. 537.
Henry, L. 513.
Hérissey, H. 525.
Herrmann, F. 525.
Herzig, J. 522.
Herzog, J. 546.
Heskett, Th. J. 567.
Hibbert, H. 514.
Hirschfeld, L. 537.
Höber, R. 548.
Hurtley, W. H. 550.
Izar, G. 543.
Jacoby, E. 546.
Javillier, M. 545.
Jean, F. 559.
Jedlička, J. 560.
Jetter, W. 535.
Joffé, A. 507.
Jolles, A. 559.
Jona, T. 516.
de Jong, A. W. K. 559.
Kalle & Co. 576.
Koenig, A. 511.
Koettnitz, C. 579.
Kressel, E. Ch. L. 577.
Krogh, A. 540.
Krüß, H. 509.
Kühl, H. 512. 564.
Kühn, B. 558.
Kühn, M. 547.
Leathes, J. B. 541.
Lanza, F. 580.
Lauwens, R. 542.
Lezuech, E. 564.
Lebedew, A. F. 544.
Lespieau, R. 515.
Lévy, R. J. 566.
Limmer, F. 555.
Lloyd, F. J. 547.
Löb, W. 514.
Lubimenko, W. 536.
Luersen, A. 547.
Lynch, G. R. 539.
Mansfeld, G. 540.
Mascarelli, L. 522.
Mascré 539.
Mathews, A. P. 540. 542.
Mazé, P. 548.
Mazurkiewicz, W. 539.
Mazzucchelli, A. 513.
Mc Whorter J. E. 556.
Meunier, J. 510.
Meyer, H. 562.
Meyer, J. C. A. 577.
Michael, A. 514. 524.
Michaelis, L. 537.
Montemartini, C. 562.
Moore, M. 567.
Morgan, J. L. R. 556.
Moussu 545.
Muller, J.-A. 511.
Murinow, A. 536.
Neresheimer, H. 522.
Neuberg, C. 514. 515.
Neumann, B. 563.
Neumann, F. 557.
Neustadt, J. 509.
Nicloux, M. 580.
Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei 579.
Orthey, M. 555.
Osborne, Th. B. 534.
Ostermann, L. 543.
Ostwald, W. 506.
Palache, Ch. 551.
Parow, E. 557.
Parravano, N. 512.
Pavy, F. W. 544.
Philip, M. 565.
Pike, F. H. 538.
Plücker, W. 557.
Popielski, L. 539.
Quant, E. 546.
Reitz, A. 547.
Richter, M. M. 565.
Rieke, R. 562.
Rosenberg, E. 514. 515.
Rothenbach, F. 545.
Sachs, F. 519. 521.
Sadikoff, W. 579.
Saito, K. 552.
Salomone, G. 533.
Sand, H. J. S. 506.
Scherfenberg & Prager 577.
Schlegel, H. 560.
Schleicher, A. 563.
Scholl, R. 568.
Schultz, G. 563.
Schulz, H. 554.
Seo, Y. 533.
Serviss, Sch. B. 512.
Sisley, P. 532.
Société de Moya & Cie. 567.
Spiess, P. 561.
Stahl, E. 536.
Stieglitz, J. 510.
Stock, A. 505.
Stoepel, P. 558.
Struve, H. 555.
Tallquist, T. W. 550.
Tanret, G. 534.
The Gum Tragasol Supply Company Limited 578.
Thiele, H. 508.
Thorpe, T. E. 506.
Thoulet, J. 551.
Timpke, C. 578.
Tobler, G. 534.
Treves, Z. 533.
Urbain, G. 506.
Van der Ploeg, J. Ph. 580.
Vandevelde, A. J. J. 547.
Van Rijn, W. 547. 558.
Vaubel, W. 507.
Vernon, St. H. 538.
Vila, A. 540.
Wagner, B. 552.
Walder, E. 530.
Weber, G. 564.
Weiss, P. 512.
Werner, F. F. 515.
Westergaard, E. 552.
Wilkinson, C. D. 559.
Windisch, K. 535.
Winther, A. 578.
Witting, A. 506.
Wohl, A. 543.
Wright, A. M. 548.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 30. Januar 1908.

21. P. 18446. **Lithiumcarbonat**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Amblygonit. C. Poulenc, Paris. 30/4. 1906.

30. I. 9402. **Oxyfettsäuren**, Verfahren zur Darstellung von — aus den Anlagerungsprodukten von unterchloriger Säure oder Chlor an Fettsäuren pflanzlicher oder tierischer Herkunft.

Klasse:

Georges Imbert und Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg. 21/9. 1906.

12 p. M. 30384. **Tannin-Silber-Eiweissverbindung**. Verfahren zur Herstellung einer im Magensaft unlöslichen und im Darmsaft schwerlöslichen -. Maier Mandelbaum, Würzburg. 15/8. 1906

Klasse:

12p. W. 26418. **Gallensäuren**, Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der — mit Fermenten. Dr. Emil Wörner, Posen. 29/9. 1906.

21f. T. 12106. **Glühfaden**, Herstellung eines — für elektrische Lampen aus metallischem Wolfram. E. Goossens Pope & Co., Venloo, Holl. 18/5. 1907.

22a. F. 23161. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. F. 23062. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9/3. 1907.

22a. F. 23641. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur

Klasse:

Darstellung von sauerfärbenden —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 7/6. 1907.

22c. F. 23542. **Gallocyaninreihe**, Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der —. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E. 18/5. 1907.

80b. M. 32220. **Gips**, Verfahren zur Verzögerung des Abbindens von —. Dr. Hans Mendheim München. 4/5. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

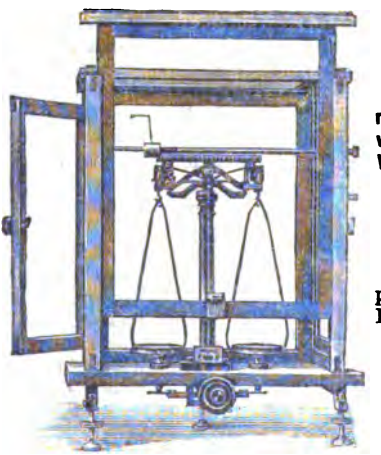
(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente

von F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.
PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [226]

Vertreter in allen Ländern.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form.

Das D. R. P. 151254 (Ragot & Tourneur)

betreffend: **„Maischapparat mit Temperaturausgleich für Zuckerfüllmasse o. dgl.“** soll verkauft werden. evtl. würden Lizenzen ausgegeben werden. **J. Brandt & G. W. v. Nawrocki**, Patentanwaltsbureau, **Berlin W. 8.**, Friedrichstr. 78.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Henne, Berlin

GEOLOGICAL LABORATORY,
MAR 12 1908

Nr. 7.
S. 581—696.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
19. Februar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Müller (E.), Gasentwicklungsapp. 581.
Blackman (Ph.), Best. von DD. 581.
Harvey (W. H.), Staubfreie, histologische Reagensflasche 582.
Speter (M.), Erfindung des Liebigschen Kühlapp. 582.
Démichel (A.), Ausdehnung der Aräometer 582. — Aräometer von Fahrenheit 582.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lorentz (H. A.), Licht und Struktur der Materie 582.
Kuhn (O.), Stöchiometr. Gesetze ohne Atomhypothese 583.
Delauney, Atomgewichte 583.
Jordis (E.), Metallische Form der Metalloide 584.
Mascarelli (L.), Gleichgewichte in ternären Systemen 585.
Battelli (A.) u. Stefanini (A.), Oberflächenspannung und osmot. Druck 585.
Padoa (M.), Krystallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen 585.
Nernst (W.), Galvanische Polarisation 586.
Jones (H. C.) u. Pearce (J. N.), Messung der Dissociation. Hydrattheorie 586.
Vansetti (B. L.), Diffusion von Elektrolyten in wss. Lsg. 587.
Bose (E.), Dampfdruck-Interpolationsformel 587.
Bose (E.) u. Clark (B. M.), Thermodynamik inhomogener Gemische 588.
Greinacher (H.), Klassifizierung der neueren Strahlen 588.
Stark (J.), Dopplereffekt bei Kanalstrahlen 590.
Fredenhagen (C.), Emissionsursache der Hauptserienlinien der Alkalimetalle und des Dopplereffektes an den Kanal- u. Anodenstrahlen 590.
Kurz (K.), Luftelektr. Messungen 591.
de Kowalski (J.), Phosphorescenz bei tiefer Temperatur 591.

Stähli (F.), Aufbau der Spektren 591.
Becquerel (J.), Temperaturänderungen und Absorption in festen Körpern 592.
Hemsalech (G. A.) u. de Watteville (C.), Auf elektrischem Wege erhaltene Flammenspektren 592.
De Muynck (R.), Leitfähigkeit von Gasgemischen im Augenblick ihrer Explosion 592.
Rosenthal (J.), Zerlegung hochkomplizierter Verbb. im schwankenden magnetischen Kraftfeld 593.

Anorganische Chemie.

Hofmann (K. A.), Anorgan. Chemie 594.
Briner (E.) u. Durand (E.), Ozonbildung 594.
Mewes (R.), Luftverflüssigung u. Gewinnung von O und N 594.
Tänzler (P.), Magnet. Verhalten von Luft, Argon und He in Beziehung zu O 594.
Bruni (G.) u. Borgo (A.), Wasserstoffpersulfide 595.
Abel (E.), Wasserstoffsuperoxydthiosulfatrk. 595.
Tafel (J.) und Hahl (H.), Elektrolyt. Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden 597.
Taverne (H. J.), Verbb. von Sb, S u. Cl 597.
Watts (O. P.), Boride und Silicide 598.
Noyes (W. A.), Atomgew. des H 599.
Pickering (S. U.), Rk. zw. Metallsulfaten und kaustischen Alkalien 600. — Bordeauxmischung 600. — Emulsionen 601.
Paal (C.) u. Kühn (G.), Kolloidales Natriumchlorid 602. — Kolloidales Natriumbromid u. -jodid 603.
Kühling (O.) u. Berkhold (O.), Einfluß v. Chloridsusätzen auf die Rk. zw. $BaCO_3$, Kohle und N 604.
Urbain (G.), Phosphorescierende Elemente und Metaelemente 604.
Nicolardot (P.), Chromsulfat 605.
Seubert (K.) und Carstens (J.), Chromsäure als Oxydationsmittel 605.
Van Rijn (W.), Einw. fein verteilter Metalle auf W. 606.
Malfitano (G.) u. Michel (L.), Hydrolyse des Ferrichlorids 606.
Bellucci (I.) u. de Cesaris (P.), Roussinsche Salze 607.
Szilard (B.), Kolloide Hydroxyde des Th, Zr und Uranyls 607. — Wrkg. von Thoriumnitrat und Uranylnitrat auf Albumine 608.
Marino (L.), Dioxyde 608.
Mc Coy (H. N.) und Ross (W. H.), Radioaktivität von Uranium 610. — Radioaktivität von Th 611.
Kofler (M.), Absorptionskoeffizienten von Radiumemanation 612.
Marckwald (W.) u. Keetman (B.), Ionium 612.
Rây (P. Ch.), Doppelnitrite des Hg u. der Alkalimetalle 612. — Basische Silbermercuromercurinitrate und die isomorphe Ersetzung des einwert. Hg durch Ag 613.
Speier (P.), Cadmium 613.
Fitzgerald (F. F.), Kaliumammonostannat 613.
Biltz (H.) u. Gonder (L.), Niobsulfid 614.

Organische Chemie.

Paternò (E.), Stereochemie 615.
Lattey (R. T.), Fl. Triäthylamin 615. — Dampfdrucke von Triäthylamin etc. 615.
Henry (L.), Einw. der salpetrigen S. auf Allylamin 615.
Pope (W. J.) u. Gibson (Ch. St.), Alkylverbb. des Au 615.
Blaise (E. E.), Synthesen mit Hilfe der gemischten Organometallverbb. des Zn. β-Acetoxylierte Ketone 616.
Glassmann (B.) u. Novicky (A.), Fettsaure Salze des Be 616.
Emerson (W. H.), Löslichkeit der Stearinsäure in A. bei 0° 618.
Traube (W.), Reduktion des Oxalesters 619.
Guthzeit (M.) u. Lobeck (M.), ω,ω'-Dibrom- und Dichlordicarboxylglutarsäureester 621.
Fischer (E.), Opt.-akt. Trimethyl-α-propiobetain 622.
Piutti (A.) u. Magli (G.), Einfluß der Temperatur u. der Konzentration auf das Drehungsvermögen von wss. Lsgg. einiger Asparaginsäureester 623.
Offer (Th. R.), Chitin 623.
Kiliani (H.), C_6-Zucker aus Meta- und Parasaccharin 624.
Einhorn (A.) u. Hamburger (A.), Methylolverbb. des Harnstoffs 625.
Peratoner (A.) u. Palazzo (F. C.), Einw. der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf HCN 625.
Auger, Methyl- und Äthylcyanid 626.
Demjanow (N.), Cyclobutylcarbinol u. seine Isomerisation zu Pentamethylenderivv. 626.
Henstock (H.) u. Woolley (B. E.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Oxytrimethylbernsteinsäureester 627.
Acree (S. F.), Johnson (J. M.) u. Nirdlinger (S.), Bromierungen 628.
Jones (H. O.) und Hill (J. R.), Ersetzung von Alkylen durch Methyl in substituierten Ammoniumverbb. 628.
Busch (M.) und Leefhelm (L.), Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Hydramide 628; auf Benzalalphylamine 630.
Rügheimer (L.) und Schön (P.), Benzylaminoacetal und Analoge 631.
Ley (H.) u. Erler (O.), Salz- und Komplexsalzbildung bei hydroxylhaltigen SS. 631
Brunner (H.) u. Mellet (R.), B. von organ. Nitroverbb. durch Einw. von ammoniakal. Silberoxydlsg. 633.
Bertrand (G.), Einw. der Tyrosinase auf dem Tyrosin nahestehende Körper 633.
Buchner (E.) u. Delbrück (K.), Diazoessigester und m-Xylol 634.
Semmler (F. W.) und Bartelt (K.), Santen 635.
Wallach (O.), Terpene und ätherische Öle 637.

Wallach (O.), Mallison (H.) u. von Martius (K.), Kondensationsprodd. cyclischer Ketone mit aromat. Aldehyden 637.
Pickard (R. H.) und Littlebury (W. O.), Spaltung der Alkohole in ihre opt.-akt. Komponenten; Borneole 639.
Pickard (R. H.) u. Kenyon (J.), Spaltung des sekundären Octylalkohols 640.
Dubrocq (M.), Gegenseitige Löslichkeit von Terpentinöl und Dimethylsulfat 641.
Harrison (Th. W.) und Perkin (F. M.), Wrkg. von Dimethylsulfat auf Öle der aromat. und aliphat. Reihen 642.
Green (A. G.), Davies (A. H.) u. Horsfall, (R. S.), Einw. von kaustischen Alkalien auf p-Nitrotoluol 642.
Fosse (R.), Aromatische Alkohole 643.
Darzens (G.), Glycidester und Aldehyde in der Naphthalinreihe 644.
Errera (G.), Phthalacen 644.
Perkin (A. G.), Methyläther einiger Oxyanthrachinone 646.
Marchlewski (L.), Phylloxanthin 647.
Marchlewski (L.) u. Rettinger (J.), Blutfarbstoff 647.
Falk (K. G.) u. Nelson (J. M.), Stereochemie des Indigos 647.
Padoa (M.) u. Chiaves (C.), Katalyt. Wrkgg. fein verteilter Metalle auf N-haltige Verbb. 648.
Wieland (H.) u. Semper (L.), Glyoximperoxyde 649.
Moureu (Ch.) u. Valeur (A.), Isospartein 651.
Colombano (A.), Solanin aus Blüten von Solanum tuberosum 651.
Wagner (Ph.), Cheirolin 652.
Meyer (H.), Arecaidin und Arecolin 652.
Kehrmann (F.) u. Stern (K. L.), Rosindone und Isorosindone 652.
Sawjalow (W. W.), Plastein 654.

Physiologische Chemie.

Brocq-Rousseu u. Gain (E.), Peroxydiastase in trocknen Samen 654.
Ravenna (C.) u. Peli (A.), Blausäure und die Assimilation des N in grünen Pflanzen 654.
Beauverie (J.), B. der Aleuronkörner während der Samenreife 655.
Mirande (M.), Ursprung des Anthocyans 655.
Lubimenko (W.), B. des Chlorophylls bei verschieden starker Belichtung 655.
Tezner (E.), Gefrierpunkteerniedrigung physiologischer Fll. 656.
Mosse (M.), Heterolyt. Wrkg. weißer Blutkörperchen 656.
von Wunschheim (O. B.), Antikörper gegen Staphylolysin in menschlichem Blutserum und seinen Eiweißfraktionen 656.
Glikin (W.), Lecithin 657.
Weber (S.), Kreatininfrage 657.
Dombrowski (St.), Spezif. Farbstoff des Harns 657.
Bienenfeld (B.), Verhalten der Frauenmilch zu Lab und Säure 658.
Henriques (V.) u. Hansen (C.), Bedeutung der Pflanzenamide für den Stickstoffumsatz im tierischen Organismus 658.
Lommel (F.), Eiweißabbau bei parenteraler Eiweißzufuhr 658.
Morawitz (P.) u. Rehn (E.), Fibrinogen 659.
Flamini (M.), Wrkg. des P auf den Kreislauf des Ca 659.
Scaffidi (V.), Wrkg. des Cs auf das Herz 659.
Gautrelet (J.), Wrkg. von elektrolyt. eingeführten Metallionen auf das Herz 659.
Gross (O.), Wirksamkeit des Trypsins 660.
Mc Kim Marriott (W.) u. Wolf (C. G. L.), Eiweißstoffwechsel bei Brombenzolvergiftung 660.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Nawiasky, Ernährung einiger Spaltpilze in peptonhaltigen Nährböden 660.
Berghaus Ammoniakbildung bei Bakterienarten 661.
Lesage (P.), Wrkg. eines magnet. Feldes von hoher Frequens auf Penicillium 661.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Zucker (A.), Entwicklung des deutschen Badewesens 661.
Blyth (M. W.) u. Goodban (L.), Best. von Phenol und Kresol 661.
Schneider (H.), Desinfektionsverss. mit Lysol und Kresolseife 662.
Richardson (W. D.), Vork. von Nitraten in vegetabilischen Nahrungsmitteln etc. 662.
Schoofs (F.), Istaz u. Van Soest, Homogenisierung der Milch 662.
Richmond (H. D.) u. Miller (E. H.), Präservierende Mittel in Milch 663.
de Jong (D. A.), Pasteurisierung der Milch 663.
Martel (H.) u. Guerin, Schädlichkeit der Milch von Kühen, die auf Tuberkulin reagiert haben 663.
Rosam (A.), Zus. der Milchasche bei den brünstigen Kühen 664.
Garcia (C. A.), Nährwert des Advokat oder Palta 664.
Matthes (H.) u. Rohdich (O.), Kakaofett 664.
Müller (F.), Kakao 665.
Mišković (O.), Sarcinen, welche Bierkrankheiten verursachen 665.

Pharmazeutische Chemie.

Scholtz (M.), Pharmazeutische Chemie 666.
Dücker, Einschläfernde Wirkung der Alkylreste 666.
Kunze (F.), Klut u. Radant (E.), Aufbewahrung von Eau de Javelle 666.
Varanini (M.), Benzosalin 666.
Tugot, Klinische Ergebnisse mit einem Milchsäureferment 666.

Agrikulturchemie.

Pouget (I.) u. Chouchak (D.), Ermüdung des Bodens 667.
Cushman (A. S.), Feldspathaltige Gesteine als Düngemittel 667.

Barnstein (F.), Maizenafutter u. Homeo 667.
Honcamp (F.) u. Katayama (T.), Trocknung des Rübenkrautes und die Verwertung des Trockengutes als Futtermittel 667.
Pflugradt (A.), Durch Diastasolin aufgeschlossene Stärke bei der Kälberaufzucht 668.

Mineralogische und geologische Chemie.

Bordas (F.), Entstehung von Tonerdeedelsteinen 668.
Zambonini (F.), Azurit 668.
Wiechert (E.), Erdbebenforschung 669.
Mehring (H.), Sauerstoffgehalt verschiedener Wässer 669.
Chevalier (A.), Wasserproben aus dem Canal la Manche 670.

Analytische Chemie.

Thörner (W.), Erhitzung leicht entzündlicher Fll. 670.
Kappers (C. U. A.), Schnelle Abkühlung des Paraffins für histologische Einbettungen 671.
Brunner (H.) u. Mellet (R.), Best. der Chlorate etc. 671.
Gibson (W. H.) u. Grieb (C. M. W.), Best. von Jodaten in Ggw. von Chloraten 671.
Corradi (R.), Kjeldahlsche Stickstoffbest. in Nahrungsmitteln 671.
Harvey (T. F.), Best. von As 672.
Dillner (H. E.), Leitmethoden für die Best. von Si im Roheisen etc. 672.
Grünwald (J.), Analyse von Gußeisen 673.
Petrên u. Grabe, Stickstoffbest. in Eisen u. Stahl 673.
Pozzi-Escot (E.), Best. des Ni in Ggw. von Co, Fe und Mn 673.
Sacher (J. F.), Mennige 673.
Orlow (N. A.), Nachweis von Ruthenium in den Platinlegierungen 674.
Siegfeld (M.), Best. der Verseifungszahl 674.
Heikel (G.), Best. von Aceton 674.
Le Roy (G. A.), Nachweis der Weinsäure in Apfelweinen 675.
de Dominicis (A.), Verbleiben u. Eliminierung von Blausäure 675.
Raschig (F.), Eisenchloridrk. des Phenols u. die Chlorkalkrk. des Anilins 675.
Weisberg (J.), Best. des Zuckers in der Rübe 677.
Pellet (H.), Normalgewicht oder -gefäß 677.
Hinkel (F. C.) u. Sherman (H. C.), Anwendung der sauren Kupferacetatlsg. zur Unterscheidung der Glucose v. Maltose etc. 677.
Hoffmann (J. F.) u. Ploetz (A.), Wasserbest. in Mehl 678.
König (J.), Best. der Rohfaser und Trennung von Cellulose etc. 678.
Shaw (G. W.), Polariskop. Nachweis v. Gliadin 679.
Pflugradt (H.), Sal-Methode u. Acidbutyrometrie 679.
Teichert (K.), D. der Trockensubstanz der Milch bei Feststellung v. Milchfälschungen 679.
Fischer (Ph.), Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch durch die Gefrierpunktsbest. 679.
Smith (W. B.), Nachweis von Erdnußöl 680.
Faber (H.), Best. des Wassergehaltes der Butter 680.
Boes (J.), Wermutwein 680.
Koebner (M.), Best. des Gerbstoffes in Weißweinen 680.
Reichardt (C. J.), Reduzierende Substanzen im Harn 681.
Gaskell (J. F.), Cystinbest. im Harn 681.
Rammstedt (O.), Alkaloidbestimmungsmethoden 681.
Kippenberger (C.), Alkaloidbestimmungsmethoden 681.
Wiegand (O.) u. Lehmann (M.), Best. v. Cineol in Eucalyptusölen 682.
Saporetti (U.), Best. des Sublimats in Pastillen 682.

Technische Chemie.

Fischer (E.), Glassorten für aräometrische Zwecke 683.
Audiffren u. Singrun, Kältemaschine 683.
Franchet (L.), Metallablagerungen auf Töpferwaren 683.
Charpy (G.), Löslichkeit des Graphits im Fe 683.
Boudouard (O.), Extraktion der in den Metallen enthaltenen Gase 683.
Belloc (G.), Im Stahl okkludierte Gase 684.
Richard, Sulfatisierende Röstung kupferhaltiger Kiese und Abbrände 684.
Rousset (H.), Industrie des Zuckers 685.
Leroy (L.), Kultur des Zuckerrohrs 685.
Jaubert (G. F.), Photographische Entwicklung 685.
Fraenkel (A.), Acetylenbeleuchtung 685.

Patente.

Hesse (A.), Magnesiumverbb. von Chloriden der aromat. Reihe 685*. — Magnesiumverb. von Pinenchlorhydrat 686*.
Pauly (H.), Cykl. Kohlensäureester v. Protocatechualdehyd 685*.
Orlow (G.), Harzartige Körper zur Herst. von Firnissen etc. 686*.
Wörner (E.), Wismutsalze der Cholsäure 686*.
Knoll & Co., α-Chlorisovalerianylharnstoff 686*.
Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Erhöhung der Kapazität von Kit-Elektroden 687*.
Modrow (W.), Glühlampen mit in Quecksilberdampf oder anderen Metalldämpfen und in einem indifferenten Glase glühenden Glühfaden 688*.
Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Auergesellschaft), Hohle, im wesentlichen aus Wo bestehende Leuchtkörper 688*.
Lux (J.), Dünne Fäden für elektr. Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen 688*.
Sarason (L.), Fl., aktiven S enthaltende Seife 689*.
Elworthy (H. S.), Herst. eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases durch Über-

leiten von Kohlenoxyden und Wasserstoff in der Wärme üb. katalysierende Metalle 689*.
Haid (R.), Acetylenapp. 689*.
Allgemeine Calciumcarbid-Genossenschaft u. Schmid (A.), Reinigungsmasse für Acetylengas 689*.
Feld (W.), Auswaschung von H_2S aus Gasen 689*.
Tscherniac (J.), Gewinnung konzentrierter Rhodansalzlsgg. aus Leuchtgas 690*.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning, Antistreptokokkenserum 690*.
Reiß (R.), Leicht resorbierbare Salbenseifen 691*.
Zieger & Wiegand, Formaldehydhaltige Gummilsgg. 691*.
Eborit-Gesellschaft, Plastische Masse aus Casein 691*.
Claessen (C.), Hartgummi- und kautschukähnliche Massen 691*.
Rocca, Tassy & de Roux, Gummiartiger Stoff aus Ölen oder Fetten der Karitiarten und der Butterbaumnüsse 692*.
Rheinische Gummiwerke, société anonyme, Extrahieren v. Rohkautschuk 692*.
Price (R. B.), Regenerieren von Kautschukabfällen 692*.
Könemann (W. A.), Aufarbeitung von Kautschukabfällen 692*.
Dannert (F.), Legierungen v. Cu u. Fe 692*.
Juman (L.), Elektrolyt. Kupfergewinnung 693*.
Snyder (F. T.), Elektrischer Ofen zur Verarbeitung oxydischer Zinkerze 693*.
Grüter (L.), Gewinnung leicht verdampfender Metalle 693*.
Hampl (F.), Flüssigkeitswäge- und Meßapparat 693*.
Szczepanik (J.), Colorimeter 694*.
Steinmüller (L. & C.), Selbsttätige chem. Unters. 694*.
Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Filiale München, Feststellung der jeweiligen Zus. eines sd. Flüssigkeitsgemisches 694*.
von Reden (U.), Schwingende Quecksilberpumpe 694*.
Tatlock (Ch. S. A.), Schutzüberzug von Eisenoxyduloxyd auf Eisen und Stahl 695*.
Gerber's (N.), Co., Fettbest. in Milch und Molkereiprodd. 695*.
Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Verdauliche Albumosen und Peptone 695*.
Gocher Ölmühle Gebr. van den Bosch, Zellstoffersatz 695*.
Gagedois (A.), Bleichen von Papierstoff 695*.
Lederer (L.), Photographische Acetylcellulose-Emulsionen 695*.
Menter (F.), Photographische Entwicklerlsg. 695*.
Bauer (G. A.), Vergolden oder Versilbern von Oberflächen 696*.
Langer (F.), Amalgamieren und Verzinnen 696*.
Baudot (J. M.), Entschweißen von Rohwolle 696*.
Società anonima fabriche riunite di flammiferi, Zündmasse 696*.
Schleuning (W.), Abbindefähige Massen aus Wasserglas und Hochofenschlacke 696*.

Namenregister.

Abel, E. 595.
Acree, S. F. 628.
Allgemeine Calciumcarbid - Genossenschaft 689.
Audiffren 683.
Auger 626.
Barnstein, F. 667.
Bartelt, K. 635.
Battelli, A. 585.
Baudot, J. M. 696.
Bauer, G. A. 696.
Beauverie, J. 655.
Becquerel, J. 592.
Belloc, G. 684.
Bellucci, I. 607.
Berghaus 661.
Berkhold, O. 604.
Bertrand, G. 633.
Bienenfeld, B. 658.
Biltz, H. 614.
Blackman, Ph. 581.
Blaise, E. E. 616.
Blyth, M. W. 661.
Boes, J. 680.
Bordas, F. 668.
Borgo, A. 595.
Bose, E. 587. 588.
Boudouard, O. 683.
Briner, E. 594.
Brocq-Rousseu 654.
Bruni, G. 595.
Brunner, H. 633. 671.
Buchner, E. 634.
Busch, M. 628. 630.
Carstens, J. 605.
de Cesaris, P. 607.
Charpy, G. 683.
Chem. Werke vorm. Dr. Heinrich Byk 695.
Chevalier, A. 670.
Chiaves, C. 648.
Chouchak, D. 667.
Claessen, C. 691.
Clark, B. M. 588.
Colombano, A. 651.
Corradi, R. 671.
Cushman, A. S. 667.
Dannert, F. 692.
Darsens, G. 644.
Davies, A. H. 642.
Delauney 583.
Delbrück, K. 634.
Demjanow, N. 626.
Démichel, A. 582.
De Muynck, R. 592.
Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Auergesellschaft) 688.
Dillner, H. E. 672.
Dombrowski, St. 657.
de Dominicis, A. 675.
Dubroca, M. 641.
Dücker 666.
Durand, E. 594.
Eborit - Gesellschaft 691.
Einhorn, A. 625.
Elworthy, H. S. 689.
Emerson, W. H. 618.
Erler, O. 631.
Errera, G. 644.
Faber, H. 680.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 690.
Falk, K. G. 647.
Feld, W. 689.
Fischer, E. 622. 683.
Fischer, P. 679.
Fitzgerald, F. F. 613.
Flamini, M. 659.
Fosse, R. 643.
Fraenkel, A. 685.
Franchet, L. 683.
Fredenhagen, C. 590.
Gagedois, A. 695.
Gain, E. 654.
Garcia, C. A. 664.
Gaskell, J. F. 681.
Gautrelet, J. 659.
Gerber's Co., N. 695.
Gesellschaft f. Linde's Eismaschinen A.-G., Filiale München 694.
Gibson, Ch. St. 615.
Gibson, W. H. 671.
Glaumann, B. 616.
Glikin, W. 657.
Gocher Ölmühle Gebr. van den Bosch 695.
Gonder, L. 614.
Goodban, L. 661.

Grabe 673.
Green, A. G. 642.
Greinacher, H. 588.
Grieb, C. M. W. 671.
Gross, O. 660.
Grünwald, J. 673.
Grüter, L. 693.
Guerin 663.
Guthzeit, M. 621.
Hahl, H. 597.
Haid, R. 689.
Hamburger, A. 625.
Hampl, F. 693.
Hansen, C. 658.
Harrison, Th. W. 642.
Harvey, T. F. 672.
Harvey, W. H. 582.
Heikel, G. 674.
Hemsalech, G. A. 592.
Henriques, V. 658.
Henry, L. 615.
Henstock, H. 627.
Hesse, A. 685. 686.
Hill, J. R. 628.
Hinkel, F. C. 677.
Hoffmann, J. F. 678.
Hofmann, K. A. 594.
Honcamp, F. 667.
Horsfall, R. S. 642.
Istaz 662.
Jaubert, G. F. 685.
Johnson, J. M. 628.
Jones, H. C. 586.
Jones, H. O. 628.
de Jong, D. A. 668.
Jordis, E. 584.
Juman, L. 693.
Kappers, C. U. A. 671.
Katayama, T. 667.
Keetman, B. 612.
Kehrmann, F. 652.
Kenyon, J. 640.
Kiliani, H. 624.
Kippenberger, C. 681.
Klut 666.
Knoll & Co. 686.
Koebner, M. 680.
Könemann, W. A. 692.
König, J. 678.
Kofler, M. 612.
de Kowalski, J. 591.
Kühling, O. 604.
Kühn, G. 602. 603.
Kuhn, O. 583.
Kunze, F. 666.
Kurz, K. 591.
Langer, F. 696.
Lattey, R. T. 615.
Lederer, L. 695.
Leefhelm, L. 628. 630.
Lehmann, M. 682.
Le Roy, G. A. 675.
Leroy, L. 685.
Lesage, P. 661.
Ley, H. 631.
Littlebury, W. O. 639.
Lobeck, M. 621.
Lommel, F. 658.
Lorentz, H. A. 582.
Lubimenko, W. 655.
Lux, J. 688.
Mc Coy, H. N. 610. 611.
Mc Kim Marriott, W. 660.
Magli, G. 623.
Malfitano, G. 606.
Mallison, H. 637.
Marchlewski, L. 647.
Marckwald, W. 612.
Marino, L. 608.
Martel, H. 663.
von Martius, K. 637.
Mascarelli, L. 585.
Matthes, H. 664.
Mehring, H. 669.
Mellet, R. 633. 671.
Menter, F. 695.
Mewes, R. 594.
Meyer, H. 652.
Michel, L. 606.
Miller, E. H. 663.
Mirande, M. 655.
Mišković, O. 665.
Modrow, W. 688.
Morawitz, P. 659.
Mosse, M. 656.
Moureu, Ch. 651.
Müller, E. 581.
Müller, F. 665.
Nawiasky 660.
Nelson, J. M. 647.
Nernst, W. 586.
Nicolardot, P. 605.
Nirdlinger, S. 628.
Novicky, A. 616.
Noyes, W. A. 599.
Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner 667.
Offer, Th. R. 623.
Orlow, G. 686.
Orlow, N. A. 674.
Paal, C. 602. 603.
Padoa, M. 585. 648.
Palazzo, F. C. 625.
Paternò, E. 615.
Pauly, H. 685.
Pearce, J. N. 586.
Peli, A. 654.
Pellet, H. 677.
Peratoner, A. 625.
Perkin, A. G. 646.
Perkin, F. M. 642.
Petrén 673.
Pflugradt, A. 668.
Pflugradt, H. 679.
Pickard, R. H. 639. 640.
Pickering, S. U. 600. 601.
Piutti, A. 623.
Ploetz, A. 678.
Pope, W. J. 615.
Pouget, I. 667.
Pozzi-Escot, E. 673.
Price, R. B. 692.
Radant, E. 666.
Rammstedt, O. 681.
Raschig, F. 675.
Ravenna, C. 654.
Ráy, P. Ch. 612. 613.
von Reden, U. 694.
Rehn, E. 659.
Reichardt, C. J. 681.
Reiß, R. 691.
Rettinger, J. 647.
Rheinische Gummiwerke, société anonyme 692.
Richard 684.
Richardson, W. D. 662.
Richmond, H. D. 663.
Rocca, Tassy & de Roux 692.
Rohdich, O. 664.
Rosam, A. 664.
Rosenthal, J. 593.
Ross, W. H. 610. 611.
Rousset, H. 685.
Rügheimer, L. 631.
Sacher, J. F. 673.
Saporetti, U. 682.
Sarason, L. 689.
Sawjalow, W. W. 654.
Scaffidi, V. 659.
Schleuning, W. 696.
Schmid, A. 689.
Schneider, H. 662.
Schön, P. 631.
Scholtz, M. 666.
Schoofs, F. 662.
Semmler, F. W. 635.
Semper, L. 649.
Seubert, K. 605.
Shaw, G. W. 679.
Sherman, H. C. 677.
Siegfeld, M. 674.
Singrun 683.
Smith, W. B. 680.
Snyder, F. T. 693.
Società anonima fabriche riunite di fiammiferi 696.
Speier, P. 613.
Speter, M. 582.
Stähli, F. 591.
Stark, J. 590.
Stefanini, A. 585.
Steinmüller, L. & C. 694.
Stern, K. L. 652.
Szczepanik, J. 694.
Szilard, B. 607. 608.
Tänzler, P. 594.
Tafel, J. 597.
Tatlock, Ch. S. A. 695.
Taverne, H. J. 597.
Teichert, K. 679.
Tesner, E. 656.
Thörner, W. 670.
Traube, W. 619.
Tscherniac, J. 690.
Tugot 666
Urbain, G. 604.
Valeur, A. 651.
Van Rijn, W. 606.
Van Soest 662.
Vanzetti, B. L. 587.
Varanini, M. 666.
Wagner, Ph. 652.
Wallach, O. 637.
Watts, O. P. 598.
de Watteville, C. 592.
Weber, S. 657.
Weisberg, J. 677.
Wiechert, E. 669.
Wiegand, O. 682.
Wieland, H. 649.
Wörner, E. 686.
Wolf, C. G. L. 660.
Woolley, B. E. 627.
von Wunschheim, O. R. 656.
Zamboninl, F. 668.
Zieger & Wiegand 691.
Zucker, A. 661.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. **Nr. 7.** **19. Februar.**

Apparate.

Eugen Müller, *Ein Gasentwicklungsapparat für analytische Zwecke.* Der App., Fig. 13, besteht wesentlich aus einem U-Rohr mit zwei oder auch nur mit einem eingeschliffenen Stöpsel und Gasentbindungsrohr, welches an das U-Rohr angeschmolzen ist. Dem entwickelten Gase kann auch ein höherer Druck gegeben werden, als er der verhältnismäßig kleinen Flüssigkeitssäule entspricht, indem man den Stöpsel *b* schließt. — Der App. wird in vielen Fällen den KIPPschen App. mit Vorteil ersetzen. (Chem.-Ztg. **31**. 1257. 18/12. 1907. Königsberg, österr. Schlesien.)

BLOCH.

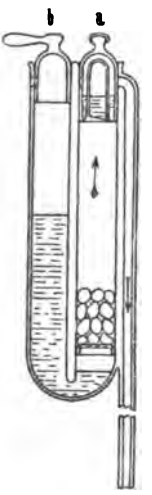


Fig. 13.

Fig. 14.

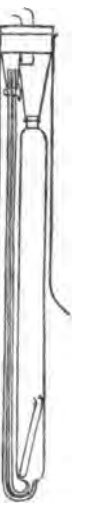


Fig. 15.

Philip Blackman, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten.* Der zu verwendende App. (Fig. 14) besteht aus einem zylindrischen Gefäß von bekanntem Inhalt, das an der einen Seite in eine graduierte, mit Hahn verschließbare Capillare ausläuft. Der Hahn wird durch einen kurzen Quecksilberfaden gedichtet; ein anderer kurzer Quecksilberfaden sperrt die Capillare gegen das weitere Gefäß ab; die so abgesperrte Luftmenge gibt in ihrem Volumen den Druck im App. an. Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz wird in einem kleinen Rohr auf der anderen Seite des Gefäßes eingeführt, worauf der App. durch einen fest zu bindenden Stopfen geschlossen wird. Man erhitzt nun im Dampf einer genügend hochsd. Fl. und liest ab, wenn das Volumen der Manometerluft konstant geworden ist. Ist ϱ der Atmosphärendruck, t die Temperatur, L Anfangs- u. l Endvolumen

im Manometer, H und h entsprechend die Räume der Capillare unterhalb des absperrenden Quecksilbers, V das Volumen des Gefäßes und w das Gewicht der Substanz, und befindet sich der ganze App. im Dampf, dann rechnet man nach der Formel: $\frac{760 \cdot w \cdot l\,(273 + t)}{273 \cdot \varrho \cdot (V + h)\left(L - l - \frac{H.l}{h}\right)}$, andernfalls ist eine Korrektur wegen des herausragenden Endes des App. nach den mittleren Temperaturen von h und l erforderlich. Eine besonders günstige Form des App. zeigt Fig. 15. Eine Vereinfachung der Berechnung ist noch dadurch möglich, daß man den App. so einrichtet, daß H = 0 wird und h vernachlässigt werden kann. (Chem. News **96**. 223—24. 8/11. 1907.) FRANZ.

W. Henwood Harvey, *Eine staubfreie, histologische Reagensflasche.* Über den Hals der Glasflasche ist eine kleine Glasglocke gestülpt, durch die eine gewöhnliche Pipette eingeschmolzen hindurchgeführt ist. Die Flasche kann von F. P. RITTERSHAUS & Co., London, bezogen werden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **24**. 280. 17/12. [18/9.] 1907. Cambridge. England. Pharmakol. Lab.) LEIMBACH.

Max Speter, *Geschichte der Erfindung des Liebigschen Kühlapparates.* Es wird der Nachweis erbracht, daß schon vor LIEBIG als erster ein anonymer Franzose, dann CHRISTIAN EHRENFRIED WEIGEL in Greifswald und JOHANN GADOLIN in Åbo in Finnland sich eines Kühlers unter Anwendung des Gegenstromprinzips bedienten. (Chem.-Ztg. **32**. 3—5. 1/1. Berlin.) BLOCH.

A. Démichel, *Fehler infolge Ausdehnung der Aräometer.* Bestimmt man die D. von Fll. mit Hilfe des *Aräometers* bei einer anderen Temperatur als 15°, auf welche das Instrument geeicht ist, so begeht man einen kleinen Fehler, der durch die Ausdehnung des Glases bedingt ist. Beträgt die Temperaturabweichung mehrere Grade, so kann der dadurch veranlaßte Fehler bei Verwendung umfangreicher Aräometer das Resultat immerhin merklich beeinflussen. Die mit dem Aräometer überhaupt erreichbare Genauigkeit wird häufig überschätzt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 507—9. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

A. Démichel, *Praktische Verwendung des Aräometers von Fahrenheit.* Mit Hilfe dieses Instruments kann man die D. von Fll. bis auf einige Einheiten der fünften Desimale genau bestimmen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 509 bis 511. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. A. Lorentz, *Das Licht und die Struktur der Materie.* Der Vf. spricht in einem zusammenfassenden Vortrage von der *Auflösungsgrenze des Mikroskops.* Gegenstände, die einige Wellenlängen voneinander entfernt liegen, können unter günstigen Bedingungen noch in ihrer wirklichen Gestalt gesehen werden (Grenze ca. 1 μ). KOHLER und v. ROHR haben im Zeisswerk ein *Mikroskop* konstruiert *für ultraviolettes Licht.* Das optische System besteht aus amorphem Quarz, die Lichtquelle ist ein elektrischer Funken zwischen Cd-Drähten. Nur Licht von der Wellenlänge 0,275 μ wird benutzt. An die Stelle der Netzhaut tritt eine Camera. Die Auflösbarkeit ist für dieses Mikroskop doppelt so groß als für ein gewöhnliches. — Ultramikroskopisch kann man noch kleinere Gegenstände zwar nicht mehr abbilden, aber doch sichtbar machen. Das Gesichtsfeld stellt dann einen Sternenhimmel im Kleinen

vor. Die Methode ist um so geeigneter, je verschiedener das Brechungsvermögen von Medium und ultramikroskopischen Teilchen ist. Bei guter Beleuchtung lassen sich Goldteilchen von 3—6 $\mu\mu$ noch wahrnehmen. Die BROWNsche Molekularbewegung, deren Erklärung im einzelnen nach der Ansicht des Vfs. schwierig ist, läßt sich im Ultramikroskop gut verfolgen. Daß es wirklich einmal gelingt, Moleküle zu sehen, ist äußerst unwahrscheinlich. Da das Licht aber an jedem Molekül Zerstreuung erleidet, muß selbst ein vollkommen staubfreier („optisch reiner") Körper Zerstreuungsphänomene zeigen. Man kann berechnen — auf Grund der Elektronentheorie —, daß die Stärke eines gelben Lichtbündels nach dem Durchlaufen von 100 km Luft von der gewöhnlichen D. auf die Hälfte gesunken ist. Von der Schwächung, die das Licht eines Sternes am Horizont gegen seine Stellung im Zenith erfährt, kommt etwa ein Drittel auf die Zerstreuung der Luftmoleküle selbst. Die blaue Himmelsfarbe scheint von der stärkeren Zerstreuung des kurzwelligen blauen Lichtes durch die Luftmoleküle herzurühren. Der *Lichtäther* scheint keine körnige Struktur zu haben, wie die atmosphärischen Gase, sonst könnte kein Sonnenlicht zu uns gelangen.

Schließlich spricht der Vf. von den *Lichtschwingungen*, welche die *Atome* und *Moleküle* der Körper selbst aussenden. Bei sich bewegenden Lichtquellen gibt die Verschiebung der Linien ein Mittel zur Messung der Geschwindigkeit an die Hand. So hat J. STARK nachweisen können, daß bei den Kanalstrahlen die Atome selbst die Schwingungszentren sind, und daß bei vielen Elementen das Linienspektrum ausschließlich durch Teilchen mit positiver elektrischer Ladung erzeugt wird. MICHELSON hat aus der Breite der Spektrallinien Schlüsse auf die Geschwindigkeiten der Molekularbewegung gezogen, die mit unseren sonstigen Anschauungen vollständig übereinstimmen. Dasselbe tat SCHÖNROCK. Das DOPPLERsche Prinzip ist also mehrfach für die Messung von molekularen Größen nutzbar gemacht worden. So kann man Größen, die sich auf ein Molekül beziehen, messen, auch wenn das Molekül selbst immer unsichtbar bleiben wird. Neben optischen Überlegungen hilft die Theorie der Wärmestrahlung zum Eindringen in die Welt des Unsichtbaren. Die beste Verteidigung der Atomistik liegt in ihrer Fruchtbarkeit und Zweckmäßigkeit. Wir nehmen viele Dinge, die wir nicht sehen, als real an. (Naturw. Rundsch. **22**. 637—40. 12/12. 649—52. 19/12. [7/4.*] 1907. Leiden.)

W. A. ROTH-Greifswald.

O. Kuhn, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* Replik gegen WALD (Chem.-Ztg. **31**. 769; C. **1907**. II. 1470; daselbst weitere Literaturangaben). Dem Vf. bleiben WALDs Behauptungen über die besprochenen Verhältnisse nach wie vor unverständlich. Wie soll man stöchiometrische Gesetze auffinden, ohne die Bestandteile der behandelten chemischen Verbb. zu kennen? — Daß sich die Atomhypothese durch geringfügige Abänderungen allemal neu entdeckten Tatsachen hat anpassen lassen, ist ein Vorzug, kein Vorwurf. Welche neuen Tatsachen liegen denn vor, die sich nur gewaltsam mit der Atomtheorie in Einklang bringen lassen? Die WALDschen Ausführungen ergeben die Notwendigkeit stöchiometrischer Beziehungen nur dann, wenn man Umsetzungen ins Auge faßt, bei denen mehr Bestandteile als Verbb. im Spiele sind; in allen anderen Fällen versagen sie. Nicht nur die chemischen Rkk. führen zu den stöchiometrischen Beziehungen, sondern schon die Betrachtung einer Anzahl von chemischen Verbindungen mit einem oder mehreren gemeinsamen Bestandteilen. WALDs Auseinandersetzungen sind kein Beweis dafür, daß man diese Verhältnisse und Beziehungen ohne Hypothese erklären kann. (Chem.-Ztg. **32**. 55—56. 15/1. Turin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Delauney, *Studie über gewisse Beziehungen zwischen den Atomgewichten der einfachen Körper.* Den At.-Geww. scheint der Ausdruck $(A^2 : n)$ zuzukommen, in

welchem A u. n ganze Zahlen sind. Auf diese Weise können die Gewichte genau ausgedrückt werden, z. B. He = $2^2:1$, Hg = $20^2:2$, C = $6^2:3$, K = $14^2:5$, Mo = $24^2:6$, Be = $8^2:7$, Si = $16^2:9$, As = $30^2:12$, Br = $39^2:19$ etc. Die untereinander Analogien aufweisenden Körper besitzen gleiche, annähernd gleiche oder regelmäßig ansteigende Divisoren, z. B.: Cd = $15^2:2$, Hg = $20^2:2$, Zn = $14^2:3$, Li = $13^2:24$, Rb = $47^2:26$, Cs = $61^2:28$, Be = $8^2:7$, Sr = $35^2:14$, Ba = $62^2:28$. Bisweilen besitzen indessen Körper, welche einander ähnlich sind, verschiedene Divisoren und solche, welche voneinander verschieden sind, die gleichen oder nahezu die gleichen Divisoren. Diese Schwierigkeit scheint zu verschwinden, wenn man den obigen Ausdruck durch den allgemeineren $[(Aa)^2:na^2]$ ersetzt, in dem a eine ganze Zahl bedeutet. Man kann z. B. auf diese Weise Na ($22^2:21$) und K ($14^2:5$) einander nähern, wenn man für das letztere a = 2 setzt, wodurch es in ($28^2:20$) verwandelt wird. Die ein und derselben Familie angehörenden Körper besitzen anscheinend regelmäßige und z. Divisoren, z. B.:

Bor	$11^2:11$	Silicium	$16^2:9$
Scandium	$23^2:12$	Titan	$17^2:6$
Yttrium	$34^2:13$	Cerium	$29^2:6$
Lanthan	$50^2:18$	Fluor	$19^2:19$
Aluminium	$25^2:23$	Brom	$39^2:19$
Kohlenstoff	$12^2:12$	Chlor	$45^2:57$
Zirkon	$33^2:12$	Jod	$85^2:57$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1279—80. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Eduard Jordis, *Über die metallische Form der Metalloide.* In den Zwischengliedern zwischen den metallischen und nichtmetallischen Elementen sind die Zustände, die man als metallisch oder metalloidisch bezeichnet, von den äußeren Umständen abhängig. Nur neun Elemente sind nicht in einem metallischen Zustande bekannt, zeigen aber z. T. in Legierungen und Verbb. metallische Eigenschaften. Der metallische Zustand ist also häufiger, als es anfangs scheint.

Auf passiven Metallen scheint eine unsichtbare Haut besonderer Art zu entstehen. Eine Elektrode aus einem Metalloid muß ein sehr hohes Potential haben. Ist der *Sauerstoff* auf dem passiven Metall *in metallischer Form* niedergeschlagen, so erklären sich die beobachteten Erscheinungen leicht. Das Verhalten eines solchen Überzuges ist von der Natur des Grundmetalles abhängig; die Legierungsfähigkeit und die Geschwindigkeit des „Versinkens" bestimmen die Dicke des notwendigen Überzuges, der die Eigenschaften des Grundmetalles vollständig verdeckt. Davon hängen auch die Formen der Kurven bei steigender und fallender EMK. ab. Unter diesen Gesichtspunkten ergibt sich in Übereinstimmung mit dem Experiment, daß sich *anodische Passivität* um so leichter erzeugen läßt, je mehr Sauerstoff an die Elektrode gelangt, d. h. in alkal. Lsg. leichter als in saurer, falls nicht oxydierende Stoffe anwesend sind. Die kathodische Passivierung ist nicht genügend durchgearbeitet. Man müßte passive Metalle herstellen können, wenn es gelingt, den passivierenden Körper während der Herst. mit dem Metall zu legieren, z. B. das Metall bei Ggw. von Sauerstoff erzeugte und hielte, ohne es direkt zu oxydieren (bei erhöhter Temperatur?). Außer Sauerstoff müßten noch weitere Metalloide passivierend wirken können.

Die Werte der *Überspannung* für die einzelnen Metalle folgen weder der Spannungsreihe, noch dem periodischen System; sie werden durch die Annahme einer Legierung wahrscheinlicher; ebenso die spezifischen Wrkgg. des Elektrodenmetalles bei elektrochemischen Prozessen. Der Überzug ist H oder O je nach der Art des Prozesses. Die „Okklusion" und ähnliche Prozesse sind sehr labil. Die

kathodische Legierung von Metall und Metalloid (in metallischem Zustand) erfolgt leicht. — Die „Einschlüsse", die später in nichtmetallischem Zustand wieder frei werden, können im Metall nur in metallischem Zustand vorhanden sein. Es kann sich nicht um „Mutterlaugeneinschlüsse" handeln, da sie z. T. erst durch scharfes Glühen auszutreiben sind. Solche Einschlüsse, die wie isomorphe Beimengungen wirken, sind allgemein beobachtet (cf. die Atomgewichtsbestst. von RICHARDS und seinen Mitarbeitern). COHEN hat nachgewiesen, daß das *explosive Antimon* das $SbCl_3$ nicht als solches enthält. Da das explosive Sb glänzend, wie poliert erhalten wird, ist es nicht unwahrscheinlich, daß es mit dem schwarzen amorphen Sb von STOCK u. SIEBERT identisch ist. Der Vf. betrachtet die *hochpolierten Metalle* als amorph, auch das abgeschreckte, vorher geflossene *edle Kupfer* von LE BLANC. Daß das aus SbF_3-Lagg. erhaltene Sb wenig Halogen enthält, zum Unterschied gegen das aus anderen Haloidlsgg. dargestellte, ist nicht verwunderlich, da anzunehmen ist, daß Fluor die geringste Neigung hat, die metallische Form anzunehmen. Der Vf. hält es für ausgemacht, daß die Abscheidung der amorphen, explosiven α-Form des Sb mit der B. der Legierung zwischen Halogen und Sb zusammenhängt.

Viele Oxyde, Sulfide, Nitride, Carbide etc. besitzen metallisches Aussehen und Leitvermögen, naß dargestellt, haben sie andere Eigenschaften. Die erstere Art könnte als Legierung zweier metallischer Formen zu betrachten sein, in denen kein stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten mehr nötig ist. Wenn sich farbiges (nichtmetallisches) Hornsilber in die dunkle (metallische) Modifikation umwandelt, entweicht Chlor. Aus metallischen Sulfiden kann Schwefel extrahiert werden. Der metallische Zustand kann auch bei mehr als zwei Komponenten bestehen, z. B. im technischen Eisen. Fein verteilte, reduzierte Metalle können sehr wohl mit H und O legiert sein; erst beim Glühen tritt H_2O aus.

Arbeiten, die die Anschauungen des Vfs. der experimentellen Prüfung unterziehen sollen, sind im Gang. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2241—45. 27/12. [15/10.] 1907. Erlangen. Chem. Univ.-Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Luigi Mascarelli, *Einige Betrachtungen über die Gleichgewichte in ternären Systemen.* Die Erstarrungskurve in einem binären Gemisch kann, auch ohne ein ausgesprochenes Maximum zu zeigen, die B. eines Additionsproduktes anzeigen, falls nämlich die Stabilität des Prod. mit der Temperatur sehr variiert, und die Verb. beim Aufsteigen auf der Erstarrungskurve zerfällt. In diesem Fall kann man dem binären System eine dritte Komponente zufügen, die sich mit keiner der alten Komponenten oder deren Verb. verbindet und mit keinem der Körper isomorph ist. Durch den Zusatz wird die Erstarrungstemperatur erniedrigt, so daß sich das der Verb. zwischen den ersten Komponenten entsprechende Maximum ausbilden kann. Der dritte Körper kann ein geeignetes Lösungsmittel sein, aus dem dann die Verb. erhalten werden kann. Der Vorgang wird in den üblichen ROOZEBOOMschen Dreiecksdiagrammen dargestellt und an deren Hand nochmals behandelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 691—94. 17/11. 1907. Bologna. Lab. f. allgem. Ch. a. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Battelli und **A. Stefanini**, *Über die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem osmotischen Druck.* Replik gegen SELLA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 384; C. **1907**. II. 1769). Die Vff. halten ihre Formel aufrecht. Wenn zwei genügend verd. Lagg. die gleichen Oberflächenspannungen haben, haben sie auch merklich gleiche Dampfspannung und daher gleichen osmotischen Druck. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 663—67. 17/11. 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Padoa, *Bemerkungen zu einer Notiz über die Krystallisationsgeschwindigkeit*

isomorpher Mischungen. BOGOJAWLENSKI u. SSACHAROW haben (Schriften d. Dorpater Naturf.-Ges. **15**. 197; C. **1907**. I. 1719) gegen die Resultate des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **13**. I. 329; C. **1904**. I. 1596) polemisiert. Die Resultate beider Arbeiten widersprechen sich aber keineswegs, soweit sie vergleichbar sind. Der Vf. hat nur mit geringen Konzentrationen gearbeitet, die russischen Forscher mit binären Mischungen in allen Verhältnissen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 695—96. 17/11. 1907. Bologna. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst, *Zur Theorie der galvanischen Polarisation; Anwendungen zur Berechnung der Reizwirkungen elektrischer Ströme.* Die Konzentrationsänderungen, die an der Grenze zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln infolge elektrolytischer Überführung auftreten, sind, wie Vf. schon früher (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1899**. 104) wahrscheinlich gemacht hat, für gewisse physiologische Prozesse maßgebend. Nach Ableitung der für einige Grenzfälle gültigen Differentialgleichungen, die sich der auszugsweisen Wiedergabe entzieht, gibt Vf. einige Anwendungen. Unter der Annahme, daß die Reizschwelle erreicht wird, sobald an der Grenzfläche des Protoplasmas der Zellen durch den Strom eine Konzentrationsdifferenz $A = C - Co$ hervorgerufen wird, stellt Vf. für die Wrkg. von Wechselstrom und den Reizeffekt durch konstanten Strom einfache Formeln auf, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind. Die von ZEYNEK (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1899**. Heft 7), NERNST und BARRATT (Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 664; C. **1904**. II. 931) REISS (PFLÜGER's Arch. d. Physiol. **117**. 578; C. **1907**. II. 8) ausgeführten Verss. haben die Theorie des Vfs. für Wechselstrom gut bestätigt. Für konstanten Strom liegen Verss. von WEISS (Archives italiennes de Biologie **35**. III. 1) vor, der auch eine Formel für die Größe der Reizung aus seinen Daten abgeleitet hat. Auch diese fügen sich gut der Formel des Vfs., die auch den Verss. von LAPICQUE (Journ. de Physiologie et Pathologie [Juli 1907] 9) aufs beste entspricht, während hier die Formel von WEISS versagt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Acad. Wiss. Berlin **1908**. 3—13. [9/1.*].)
LÖB.

Harry C. Jones u. J. Newton Pearce, *Messung der Dissoziation durch Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit. — Beitrag zur Hydrattheorie. Die ungefähre Zusammensetzung der Hydrate, die von einer Anzahl von Elektrolyten gebildet werden.* (19. Mitteilung.) Durch frühere Arbeiten von JONES und seinen Mitarbeitern ist festgestellt worden, daß die Ionen in wss. Lsgg. zu einem größeren oder geringeren Teile hydratisiert sind. Die vorliegende Unters. soll einen weiteren Beitrag zu dieser Frage liefern und bringt sorgfältige Messungen über den Gefrierpunkt und die Leitfähigkeit bei 0° der Lsgg. folgender Elektrolyte: *Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Magnesiumchlorid, Bariumchlorid, Calciumnitrat, Strontiumnitrat, Magnesiumnitrat, Bariumnitrat, Kobaltchlorid, Kobaltnitrat, Kupferchlorid, Kupfernitrat, Nickelnitrat, Aluminiumchlorid, Natriumbromid, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure*, und zwar in Konzentrationen zwischen 0,01 und 2,0 n. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Kurven und Tabellen wiedergegeben. Berechnet man die Molekularerniedrigung des Gefrierpunktes aus der Leitfähigkeit, so müßte man unter allen Umständen ein Abnehmen mit wachsender Konzentration finden. Demgegenüber beobachtet man bei allen Elektrolyten zunächst ein Sinken und dann ein starkes Ansteigen. Die aus der Leitfähigkeit und den Gefrierpunkten berechneten Dissoziationsgrade stimmen nur bei Bariumnitrat und Kaliumchlorid überein. Die Ursache dieser Abweichungen sind in der B. von Hydraten seitens der Ionen zu sehen. Zur Berechnung der Anzahl von Wassermolekeln, mit denen sich ein Ion zu einem Hydrat verbindet, wird folgendes Verf. eingeschlagen (vgl. JONES u. BASSET, Amer. Chem. Journ. **33**. 534; **34**. 290; C. **1905**. II. 194. 1617). Unter der

Annahme, daß die Leitfähigkeit den richtigen Dissoziationsgrad angibt, wird aus der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung die wirkliche osmotische Konzentration (g-Molekeln in 1000 g W.) berechnet u. mit der analytisch bekannten verglichen. Die erstere ist stets größer, u. aus der Differenz ergeben sich die Anzahl Wassermolekeln, die an die Ionen als Hydratwasser chemisch gebunden sein müssen. Wahrscheinlich sind im wesentlichen nur die Kationen hydratisiert. Es ergibt sich, daß die Zahl der von einem Ion gebundenen W.-Molekeln mit steigender Konzentration abnimmt, bis sie einen konstanten Wert erreicht. Dieses Hydratationsvermögen der Salze geht parallel mit ihrer Fähigkeit, im festen Zustand Hydrate zu bilden. Je kleiner das Atomvolumen des Kations ist, um so größer ist ihr Hydratationsvermögen, und um so kleiner im allgemeinen ihre Wanderungsgeschwindigkeit. Diese muß mit der Größe der Oberfläche des Ions zusammenhängen u. wird daher in den verdünntesten Lsgg., in denen die Hydratation größer ist als in den konzentrierteren, kleiner sein als in diesen. Die Anzahl der Hydratmolekeln schwankt bei den einzelnen Salzen zwischen sehr weiten Grenzen. Für Kupfernitrat wird sie z. B. in 0,025 n. Lsg. zu 195,2, in 2,0 n. Lsg zu 17,32 berechnet. (Amer. Chem. Journ. **38**. 683—743. Dez. [Mai] 1907. JOHNS HOPKINS University.) SACKUR.

B. L. Vanzetti, *Diffusion von Elektrolyten in wässeriger Lösung.* Der Vf. arbeitet mit *Alkalihaloiden* und *Silbernitrat*. Die Beweglichkeit der Halogenionen nimmt bekanntlich mit steigendem At.-Gew. von Cl′ zum Br′ ein wenig zu, von Br′ zum J′ ein wenig ab. Mit gelatinierten Lsgg. kann hier nicht gearbeitet werden. Eine ⊓ gebogene, enge Capillare wird, mit reinem W. gefüllt, als Heber in zwei Schälchen mit Alkalisalz und $AgNO_3$ gesetzt, wobei darauf geachtet wird, daß das Flüssigkeitsniveau in beiden Schälchen genau das gleiche ist. Nach einiger Zeit entsteht in dem Heber ein kleiner Nd., der sich nach der Seite des langsamer diffundierenden Salzes hin ausdehnt. Die Schenkel des Hebers müssen gleich lang sein, gleich tief eintauchen, und die Lsgg. müssen die gleiche D. haben (1,1238 bei 28° bei den quantitativen Verss.). Auf Heber von 100 mm Länge umgerechnet, erscheint der Nd. von AgCl 55,4, der von AgBr 54,6, der von AgJ 52,3 mm von der $AgNO_3$-Lsg entfernt. Nach der Beweglichkeit der Ionen $\left[\frac{Ag^{\cdot} + NO_3'}{2}\right.$ gegen $\left.\frac{K^{\cdot} + Cl'}{2}\right]$ etc. sollten sich die Ndd. 52,9, 53,3 und 53,1 mm von der $AgNO_3$-Lsg. entfernt bilden. Die Abweichungen vom Befund sind gering und erklären sich z. B. beim AgCl aus der relativen Löslichkeit dieses Salzes. Die *Diffusionsgeschwindigkeiten von Kaliumchlorid, -bromid und -jodid* sind also fast identisch. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit des KCl 1 gesetzt wird, ist die des NaCl 0,8337, während sich aus den Ionenbeweglichkeiten 0,8376 berechnet. — Die Methode des Vfs. ist sicherer, als die Verss. mit gelatinierten Lsgg. Sie soll weiter zur *Best. von Diffusionsgeschwindigkeiten* benutzt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 696—702. 17/11. 1907. Mailand. Lab. f. org. Chem. der Landwirtsch. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Über eine neue Dampfdruck-Interpolationsformel.* Die modernen Dampfdruckinterpolationsformeln von NERNST, DUPRÉ-RANKINE u. JULIUSBURGER werden rekapituliert, speziell die Arbeit von NERNST (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1906**. 1; C. **1906**. II. 398). Der Vf. findet, daß die Formel:

$$\log p = A' + B' \frac{1}{T} + C' \frac{1}{T^2} + D' \frac{1}{T^3}$$

der Formel von NERNST: $\log p = A + BT + C \log T + D\frac{1}{T}$ meist erheblich überlegen ist, wenigstens soweit es sich um die genaue Darst. beschränkter Teile der Dampfdruckkurve handelt, sowie um Extrapolation gegen die kritische Temperatur hin. Der Vf. hat die Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate aus allen für das Intervall -20 und $+100°$ geltenden Daten im LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl., berechnet, und zwar für *Äthylalkohol*, *Wasser*, *Fluorbenzol*, *Methylacetat*, *Äthylformiat*, *Normalpentan*, *Chlor und Äthyläther*. Die mittleren relativen Abweichungen zwischen den beobachteten u. den nach beiden Formeln berechneten Werten sind für A. am größten; bei allen Stoffen, außer Ä., schmiegt sich die Formel des Vfs. den Experimentaldaten weit besser an als NERNSTs Formel. Der Gang der einzelnen Abweichungen vom Betund ist für beide Formeln ähnlich. Bei tiefer Temperatur berechnen sich zu kleine Dampfdrucke, bei Zimmertemperatur ist die Abweichung klein oder Null; bei ca. 60° berechnen sich wieder meistens zu kleine Werte. Das betrachtete Intervall ist 0,19 bis 0,29 der gesamten Dampfdruckkurve (vom absoluten Nullpunkt bis zum kritischen Punkt). Ausgenommen beim A. und Ä. liegen die Abweichungen zwischen den beobachteten u. den nach der Formel des Vfs. berechneten Werten innerhalb der Versuchsfehler der Messungen. Die Beobachtungen für das Fluorbenzol scheinen die genauesten, die für Chlor u. Normalpentan die ungenauesten zu sein. Für W. ist die THIESENsche Formel (Ann. der Physik [4] **67**. 690. 1899) allen überlegen. (Physikal. Ztschr. **8**. 944 bis 951. 15/12. [27/10.] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Zur Thermodynamik inhomogener Gemische. II.* Teilweise nach Verss. von **B. May Clark**. (cf. Physikal. Ztschr. **8**. 87; C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 1227; C. **1907**. I. 1091.) Bei unbegrenzter Mischbarkeit zweier Fll. ergeben sich für den Zusammenhang von Mischungswärme und Zus. stetige Kurven, bei partiell mischbaren Fll. bilden die Sättigungsgrenzen Unstetigkeitsstellen, zwischen denen aber die auf das Gramm Gemisch berechnete Wärmetönung streng linear verläuft, wie der Vf. ableitet. Es liegen genaue Verss. vor über *Wasser-Isobutylalkoholgemische* bei Mitteltemperaturen von 20,8°, 50,7°, 60,7°. Bei 20,8° enthalten die beiden gesättigten Phasen 10, bezw. 83% Isobutylalkohol, bei 50,7° 8, bezw. 82, bei 60,7° 6,5, bezw. 81%. Der lineare Verlauf wird mit geringen Abweichungen gefunden, die bei den höheren Temperaturen etwas größer werden. Bei der B. von 1 g der gesättigten Lsg. von Isobutylalkohol in W. werden bei den drei Temperaturen $+2{,}85$, $+0{,}44$ und $-0{,}13$ cal. entwickelt, bei der B. von 1 g der gesättigten Lsg. von W. in Isobutylalkohol $-1{,}97$, $-3{,}61$, $-4{,}36$ cal. Die Kurve für Isobutylalkoholwasser wird mit den früher gefundenen für die niedrigeren Homologen verglichen. Die Mischungswärme für gleich konz. Lsgg. nehmen mit dem Mol.-Gew. der Alkohole ab.

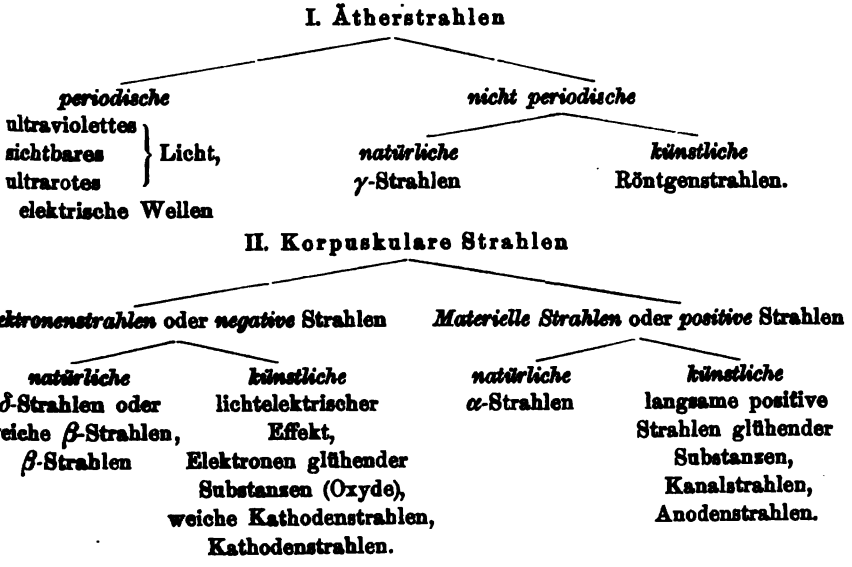
Aus zwei Mischungswärmen, bei denen dieselben beiden im Gleichgewicht stehenden Phasen, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen gebildet werden, können die Dampfdruckanteile der beiden Komponenten getrennt erhalten werden. Die Formeln werden ausführlich entwickelt. Qualitativ sind die für die Partialdruckkurven abgeleiteten Formeln mit den Tatsachen vollständig im Einklang. Die berechnete Totaldampfspannung stimmt bei allen Temperaturen mit den von KONOWALOW gefundenen Werten sehr gut überein. (Physikal. Ztschr. **8**. 951—57. 15/12. [22/10.] 1907. Danzig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Greinacher, *Über die Klassifizierung der neueren Strahlen. Antrittsvorlesung.* Man hat Ätherwellen, materielle Strahlungen und Elektronenstrahlungen zu unterscheiden; letztere beiden faßt man auch als korpuskulare Strahlungen zusammen. Die

wichtigsten *Elektronenstrahlungen* sind die Kathodenstrahlen. Das Verhältnis Ladung zu Masse ist für Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten und für eine Reihe anderer korpuskularen Strahlungen das gleiche. Die Masse eines Kathodenstrahlenteilchens ist ca. $^1/_{2000}$ des Wasserstoffatoms; ihre Geschwindigkeit $^1/_{10}$—$^1/_3$ der Lichtgeschwindigkeit. Weniger rasch bewegen sich die „weichen Kathodenstrahlen" fort, die bei geringerer Spannung aus den oxydbedeckten Kathoden frei werden. Erhitzte Oxyde senden auch ohne Elektrizität Elektronenschwärme aus; Metalle, wenn ultraviolettes Licht auftrifft (lichtelektrischer Effekt). All diese Strahlen sind langsamer als die eigentlichen Kathodenstrahlen, sonst diesen sehr ähnlich. Die von radioaktiven Stoffen ausgehenden Elektronen haben etwa $^1/_{100}$ der Lichtgeschwindigkeit (δ- oder weiche β-Strahlen). Bei den geschwindesten β-Strahlen des Radiums hat man für das Verhältnis von Ladung zu Masse kleinere Werte gefunden, als gewöhnlich. Man nimmt die Größe der Ladung als eine universelle Naturkonstante an, während die Masse mit der Geschwindigkeit zunimmt; die Masse ist zum Teil nur scheinbar. Das Elektron besitzt keine Masse im mechanischen Sinne, sondern nur elektrische Bewegungsenergie. Die Elektrizität ist also, wie früher angenommen, ein Fluidum, aber aus kleinen Quanten zusammengesetzt.

Die *materiellen Strahlen* haben positiv geladene, relativ schwere Träger. Die Kanalstrahlen sind komplexer Natur. Nach dem DOPPLERschen Prinzip ist ihre Geschwindigkeit etwa $^1/_{1000}$ der Lichtgeschwindigkeit; ihre Träger scheinen positiv geladene Gasmoleküle zu sein. Die α-Strahlen der radioaktiven Substanzen sind Atomsplitter; manche sind Heliumatome; ob alle, ist noch nicht entschieden. Ihre Geschwindigkeit steigt bis zu $^1/_{10}$ der Lichtgeschwindigkeit. Die Zus. der Anodenstrahlen ist einfach: Teilchen der Anode, während die Kanalstrahlen aus dem Gas vor der Kathode stammen.

Röntgen- und γ-Strahlen sind Ätherbewegungen, man hat die Röntgenstrahlen als künstliche γ-Strahlen bezeichnet. Andere Forscher halten sie für elektrisch



neutrale, materielle Teilchen. Der Vf. spricht die *Röntgenstrahlen* als unperiodische, kurze Ätherwellen an, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortsetzen und durch die

Kathodenstrahlen erzeugt werden, wie die β-Strahlen die γ-Strahlen erzeugen. Umgekehrt erzeugen die Röntgen- und die γ-Strahlen beim Auftreffen auf eine feste Substanz sekundäre Kathoden-, resp. β-Strahlen. Je härter die Röntgenstrahlen sind, desto mehr nähern sie sich den γ-Strahlen.

Der Vf. gibt obiges Schema. (Naturw. Rundsch. **23**. 17—19. 9/1. 29—31. 16/1. Zürich.) W. A. Roth-Greifswald.

J. Stark, *Beziehung des Dopplereffektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie.* Aus der Beobachtung des Dopplereffektes an Kanalstrahlen konnte geschlossen werden, daß die Träger der Emissionszentren der Serienlinien ein- und mehrwertige positive Atomionen sind. Die Strahlen müssen eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen, um die Serienlinien emittieren zu können. Der Vf. hält an seinen, von anderer Seite bestrittenen Folgerungen (Ann. der Physik [4] **23**. 798; C. **1907**. II. 1148) fest, besonders da sie die Plancksche Strahlungstheorie bestätigen, wonach für jede Schwingungszahl n eines Energieelementes ε gilt: $\varepsilon = 6{,}55 \times 10^{-27}$ erg. sec. $\times n$. Das darauf beruhende Plancksche Verteilungsgesetz gibt die Energieverteilung im Normalspektrum sehr genau wieder. Der Vf. hat aus den Planckschen Gesetzen weiter mit dem Experiment übereinstimmende Folgerungen ziehen können (S. 435). Die Verwandlung von kinetischer Energie schneller Atomionen (Kanalstrahlen) in Strahlungsenergie ihrer gebundenen Elektronen erlaubt eine weitere experimentelle Prüfung des Planckschen Elementargesetzes. Dieser Vorgang findet statt, wenn das Elektronen mitführende Atomion mit einem materiellen Teilchen zusammenstößt, und die Stoßdauer der Periode der Elektronenschwingung im Atomion ähnlich ist. Eine Diskussion des Vorganges an der Hand des Elementargesetzes verlangt — in Übereinstimmung mit dem Befund —, daß zwischen der ruhenden Linie und dem Streifen der bewegten Intensität im Dopplereffekt bei Kanalstrahlen ein Intensitätsminimum auftritt. Das ist beobachtet worden bei H, Hg, N, C, O, He, Li, Na. Auch quantitativ bewahrheitet sich die Beziehung zwischen dem Strahlungskoeffizienten und der Breite des Minimums. Auch eine von der Theorie geforderte Zweiteilung des Effektes ist bei Wasserstoff-Kanalstrahlen beobachtet worden.

(Bezüglich der Einzelheiten sei auf das ausführliche Original verwiesen.) Eine Anwendung der Anschauungen des Vfs. auf die von radioaktiven Elementen ausgesandten α-Strahlen zeigt, daß man in ihrem photographierbaren Spektrum keine Lichtemission beobachten kann, wenn ihre Geschwindigkeit nicht beträchtlich unter 10^9 cm pro Sekunde gesunken ist. Der Stoß der Kathodenstrahlen ist für die Verwandlung von kinetischer Energie in Strahlung vorteilhafter als der Stoß der Kanalstrahlen. Die Verwandlung von thermischer Energie an den Atomionen in Strahlungsenergie liefert ein diskontinuierliches Serienspektrum, für welche das Kirchhoffsche Gesetz gilt; an freien Elektronen entsteht ein kontinuierliches Spektrum. Die Träger der Hauptserien der Alkalien sind zweifellos positive Atomionen. Die Quelle der Strahlungsenergie ist vorwiegend die kinetische Energie der freien negativen Elektronen. Erhöht man durch Einführung eines zweiten, stärker dissoziierten Alkalimetalles in die Bunsenflamme die Konzentration der negativen Elektronen, so wird die Strahlungsintensität des vorher schon anwesenden Alkalimetalls stark erhöht. (Kurlbaum und G. Schulze Ber. Dtsch. Physik. Ges. **4**. 239; C. **1906**. II. 486.) (Physikal. Ztschr. **8**. 913—19. 15/12. [30/11.] 1907. Greifswald.) W. A. Roth-Greifswald.

C. Fredenhagen, *Die Emissionsursache der Hauptserienlinien der Alkalimetalle und des Dopplereffektes an den Kanal- und Anodenstrahlen.* Der Vf. polemisiert gegen Gehrcke und Reichenheim (Physikal. Ztschr. **8**. 724; C. **1907**. II. **1960**),

deren Verss. erwiesen haben sollen, daß die Träger der Emission der D-Linien positiv geladene Natriumatome seien. Der Vf. hält dem Beobachtungen von LENARD entgegen. Auch die entsprechenden Verss. u. Auseinandersetzungen von STOCK werden kritisiert. Der Vf. hält an seiner Ansicht fest, daß der Sauerstoff bei der Emission der Linien eine Rolle spielt. GEHRCKE und REICHENHEIM haben beobachtet, daß der Anodenstrahl mit zunehmendem Vakuum unsichtbarer wird, was sich nach den Anschauungen des Vfs. durch die Abnahme der Sauerstoffkonzentration leicht erklärt. Der Vf. führt eine Rechnung durch, wie groß der Dopplereffekt sein müßte, wenn Na-Atome oder NaO-Moleküle die Emissionsquelle sind. Doch sind die Experimente nicht genau genug, um eine Entscheidung herbeizuführen. (Physik. Ztschr. 8. 927—29. 15/12. [9/10.] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

Karl Kurz, *Die Beeinflussung der Ergebnisse luftelektrischer Messungen durch die festen radioaktiven Stoffe der Atmosphäre.* Unter den festen radioaktiven Stoffen der Atmosphäre versteht der Vf. den aktiven Beschlag, der sich auf negativ geladenen Drähten absetzt. Seine Anwesenheit beeinflußt die luftelektrischen Messungen, die in den hierzu üblichen Apparaten von GERDIEN, EBERT und ELSTER und GEITEL vorgenommen worden sind, um einige Prozente. Dagegen sind die Versuche von SCHERING (Dissertation, Göttingen 1904) von diesem Fehler frei, da sie nicht mit gesättigten oder ungesättigten Strömen, sondern mit sogenannten „freien" Strömen ausgeführt sind, bei denen die Stromstärke proportional der Feldstärke ist. Die theoretischen und experimentellen Einzelheiten der Abhandlung bieten im wesentlichen physikalisches Interesse. (Ann. der Physik [4] **24**. 890 bis 930. 31/12. [14/11.] 1907. München. Phys. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Joseph de Kowalski, *Über Phosphorescenz bei tiefer Temperatur.* Alkoh. Lsgg. der Nitrate seltener Erden zeigen bei der Temperatur der fl. Luft nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (Quecksilber-Quarz-Lampe) starke, mit der Natur der Erden in der Farbe wechselnde Phosphorescenz. Er- und Nb-Salze gaben zur spektralen Unters. zu schwache Wrkgg., während das Sm-Salz ein Emissionsspektrum mit einer Serie sehr feiner Linien aufwies. Auch organische Körper zeigen in A. bei der Temperatur der fl. Luft nach der Bestrahlung lebhafte Phosphorescenz, so *Phenanthren*, *Anthracen*, *Anthrachinon*. Die Intensität der Luminescenz ist von der Konzentration abhängig. Bei Anthracen und Anthrachinon tritt mit der Verdünnung eine geringe Abnahme ein, Phenanthren zeigt in 0,2%iger Lsg. ein Optimum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1270—72. [16/12. 1907*].) LÖB.

F. Stähli, *Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Spektren.* Schon LOCKYER fand, daß das Spektrum eines elektrischen Lichtbogens zeigt, daß der zentrale Teil des Bogens ein weniger homogenes Licht aussendet als der Rand. Ein Zusammenhang zwischen den Schwingungen der Körperatome und ihrer Teile oder Komplexe zeigt sich in dem Auftreten von Serien in den Spektren. Manche Wasserstofflinien, die in BALMERs Formel enthalten sind, konnten nur in Sternspektren aufgefunden werden. Die Zerlegung der Spektren der Alkali- und Erdalkalimetalle in Hauptserie und Nebenserien wird auseinandergesetzt. Die Emission der verschiedenen Serien hängt von der Temperatur der Flamme ab. Die Träger der Hauptserie sind elektrisch-neutrale Atome, die der Nebenserien Atome, die durch Verlust von ein oder mehr Elektronen positive Ladung besitzen. Jeder Entwicklungsstufe (Abdissoziation eines Elektrons) entspricht ein neues Spektrum. Die Unterss. der letzten Zeit, bei denen man zu neuen Linienspektren gelangt ist, werden zusammengestellt. (Cf. GOLDSTEIN Physikal. Ztschr. 8. 674; C. **1907**. II. 1381.) — Schließlich werden die Zusammenhänge zwischen den Spektren verschiedener, aber nahe

verwandter Elemente besprochen. (Cf. RUNGE und PRECHT.) (Apoth.-Ztg. **23**. 51 bis 53. 18/1. Bern.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, *Über den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorption in festen Körpern.* (Forts. der Arbeiten in C. **1907**. II. 279. 574. 1382.) Nur durch die Temperatur erleiden die Absorptionsbanden der Krystalle seltener Erden. — wie auch Uran- und Erbiumgläser — beträchtliche Veränderungen. Qualitative Verss., daß stark gefärbte Körper bei tiefen Temperaturen farblos werden (Schwefel, Fluor, Chlor, Brom, Jod) sind alt, spektroskopische Messungen erst neueren Datums. Die Elektronentheorie erklärt, daß sich die Absorptionsgebiete fester Körper bei der Erwärmung verschieben. Der Vf. findet bei seinen Messungen als Gesetz: daß die Breite der Banden eine Temperaturfunktion ist und zum größeren Teile auf der Wärmebewegung beruht. Bei sinkender Temperatur nehmen sämtliche Banden an Breite ab. Bei Temperaturerniedrigung erfolgt meist eine Verschiebung der Banden nach den kürzeren Wellenlängen hin; nur manche Banden des Xenotims und wenige Banden der anderen untersuchten Krystalle (Tysonit, Parisit) verschieben sich im entgegengesetzten Sinne. Zwischen den durch ein Magnetfeld u. den durch Temperaturveränderung hervorgebrachten Verschiebungen besteht anscheinend keine Beziehung; ebensowenig zwischen Breite einer Bande und ihrer Verschiebung. Banden, die in verschiedenen Hauptspektren eines und desselben Krystalls merklich dieselbe Lage einnehmen, und Banden, welche einander in den analogen Gruppen verschiedener ähnlich zusammengesetzter Krystalle entsprechen, erfahren ganz oder fast die gleichen Verschiebungen. Neben dem Einfluß der Temperaturänderung ist noch der der resultierenden Volumenänderung in Betracht zu ziehen. Die anomale Dispersion wird untersucht. Bezüglich der ausführlich geschilderten Methoden sei auf das Original verwiesen. Das Verhältnis der mittleren Dämpfungen der Schwingung der absorbierenden Elektronen bei Zimmertemperatur und der Temperatur der fl. Luft ist fast gleich dem Verhältnis der Quatratwurzeln aus den betreffenden absoluten Temperaturen. Die Breite der Banden ist der mittleren Translationsgeschwindigkeit der Moleküle proportional. Die Banden der Phosphorescenzemission und die Absorptionsbanden der Uranylsalze erfahren bei Temperaturänderung ganz ähnliche Veränderungen wie die Absorptionsbanden der vom Vf. untersuchten Krystalle der seltenen Erden.

Bei den festen Körpern muß die im allgemeinen ziemlich beträchtliche Breite der Banden aller Wahrscheinlichkeit nach zum größeren Teile von einer sehr großen Anzahl von Zusammenstößen zwischen den Molekülen herrühren. (Physikal. Ztschr. **8**. 929—42. 15/12. [7/9.] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. A. Hemsalech und **C. de Watteville**, *Über die auf elektrischem Wege erhaltenen Flammenspektren.* In eine ausgehöhlte, hoch erhitzte Kohleelektrode wird eine Mischung der zu untersuchenden Substanz entweder mit Borsäure oder mit Natriumsilicat in geschmolzenem Zustande gebracht. Die erste Mischung eignet sich mehr zur Unters. der ultravioletten Region, die letztere für den weniger brechbaren Teil. Die bekannten Spektren der Kohle u. der außer der zu untersuchenden Substanz vorhandenen Stoffe können leicht berücksichtigt werden. Man arbeitet entweder mit Funkenstrom oder mit dem Flammenbogen. Ersterer ist geeigneter, wenn die zu prüfenden Stoffe metallisch sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1266—68. [16/12. 1907*].) LÖB.

R. De Muynck, *Über die Leitfähigkeit von Gasgemischen im Augenblick ihrer Explosion.* Daß ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff bei seiner Explosion leitfähig ist, steht außer Zweifel. Da es aber nicht ausgeschlossen erscheint, daß

das bei der Explosion entstehende W. die Leitfähigkeit verursacht, so hat Vf. auch *Gemische* von *Kohlenoxyd und Luft* und von *Kohlenoxyd u. Sauerstoff* in wechselndem Verhältnis einer Unters. unterzogen. Die Explosionen erfolgten in einem Messingzylinder (Fig. 16), der von *R* aus evakuiert und von *R'* aus mit dem Gasgemisch gefüllt wurde; zwischen *A* und *B*, eingeschmolzenen Pt-Drähten, schlug der Entzündungsfunke durch. Die Leitfähigkeit wurde mittels eines Stromes gemessen, dessen Zuführungen man einerseits an den Metallzylinder, andererseits an einen gut isolierten, diesen axial durchziehenden, vergoldeten Cu-Draht *F* anlegte.

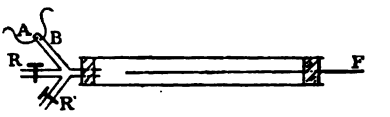


Fig. 16.

Die Explosionsflamme von CO ist elektrisch leitfähig. Wenn die erste Explosion bemerkbar höhere Werte gab als die späteren, so muß das zum guten Teil auf eine besondere Wrkg. der Elektroden zurückgeführt werden. Bei Mischungen des CO mit gleichem oder größerem Volumen O ist die Leitfähigkeit gering, bei Mischungen von 2 Tln. CO mit 1 Tl. O ist sie zehnmal so groß. Bei allen Verss. zeigte sich der Ausschlag größer, wenn der Strom vom Draht zur Röhre ging als umgekehrt. Ein bemerkbarer Einfluß der Trockenheit der Gase auf die Größe der Abweichung wurde nicht beobachtet. Mit Zunahme des Druckes vergrößert sich die Abweichung. Bei gleichbleibendem Druck wächst die Abweichung mit der elektromotorischen Kraft. Eine selbst leichte Erhitzung der Messingröhre vermehrt die Leitfähigkeit beträchtlich. Zur Erklärung der in der Explosionswelle CO + O beobachteten elektrischen Leitfähigkeit genügt die Annahme, daß sich eine sehr geringe Menge calorischer Energie, die durch die Explosion frei geworden ist, in elektrische umgewandelt hat. Die Explosionsflamme darf man sich nicht einem bestimmten OHMschen Widerstand vergleichbar vorstellen, sondern als gebildet aus Teilchen, die Elektrizität umformen können, wobei aber ihre Anzahl von der Dauer der Explosion unabhängig ist. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 901—28. Dez. [12/10.*] 1907. Loewen. Univ.) LEIMBACH.

J. Rosenthal, *Zerlegung hochkomplizierter chemischer Verbindungen im schwankenden magnetischen Kraftfeld.* Leitet man durch ein Solenoid einen Gleichstrom unter Einschaltung eines elektrolytischen Unterbrechers, oder bringt man es in den Nebenschluß eines Flammenbogens mit einer veränderlichen Selbstinduktion u. einer Kapazität, so entstehen bei 5—10 Amp. Schwingungen, die auf hochmolekulare, in das Solenoid gebrachte Substanzen chemisch wirksam sind. Für jeden Stoff besteht eine bestimmte zur Rk. erforderliche Frequenz, die für *Stärke* zwischen 440 und 480 Schwingungen in der Sekunde liegt. Unterbrochener Gleichstrom u. Wechselstrom verhalten sich darin gleich. Stärkekleister wird in dieser Anordnung allmählich dünnflüssig, verliert seine J-Rk., löst sodann $Cu(OH)_2$, schließlich reduziert er Cu-Salzlsgg. stark. Es findet also eine hydrolytische Spaltung der Stärkemolekeln statt, ganz in der Weise und Reihenfolge, wie durch die *Wrkg. diastatischer Fermente.* In ähnlicher Weise werden *Proteine* in Albumosen und Peptone zerlegt. Vf. schließt aus seinen Verss., daß die verschiedensten hochkompliziert gebauten Stoffe, die durch Enzyme hydrolytisch spaltbar sind, in ganz analoger Weise durch bestimmte elektromagnetische Schwingungen zerlegt werden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 20—26. [9/1.*].) LÖB.

Anorganische Chemie.

K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie.* Bericht über die neuesten Fortschritte im 4. Quartal 1907. (Chem. Ztschr. **7**. 13—18. 15/1. München.) BLOCH.

E. Briner u. E. Durand, *Ozonbildung durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen bei tiefen Temperaturen.* Es wurde die bereits früher angegebene Versuchsanordnung (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 694; **145**. 248; C. **1907**. I. 1484 II. 1305) benutzt, unter Ersatz der Funkenröhre durch ein doppelwandiges Glasgefäß, dessen Innen- und Außenseite mit Elektroden aus Zinnfolie belegt waren. Wurde der Ozoniseur mit reinem O gefüllt und auf —78° (CO_2 + Ä.) abgekühlt, so betrug die Ozonkonzentration etwa 11%, gleich 12 g pro Kilowattstunde, wurde der Ozoniseur dagegen in fl. Luft eingetaucht, so trat völlige Umwandlung des O in Ozon ein; das sich bildende Ozon sammelte sich am Boden des Gefäßes als dickliche, dunkelblaue Fl. Das Optimum des Druckes lag bei etwa 100 mm Hg; die Ausbeute betrug alsdann 55 g pro Kilowattstunde. Bei Verwendung von Luft anstatt O wurde eine Ausbeute von 20 g pro Kilowattstunde erzielt; Stickoxyd entstand höchstens in Spuren. — Bei der Einw. des elektrischen Funkens auf reinen O bei der Temperatur der fl. Luft bildeten sich nur 0,79 g Ozon pro Kilowattstunde, eine Menge, die auch noch auf die Wrkg. der die Funken stets begleitenden dunklen Entladungen zurückzuführen sein dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1272 bis 1274. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Mewes, *Luftverflüssigungs- und Sauerstoff-Stickstoff-Gewinnungsverfahren.* Nach der Ansicht des Vfs. ist bei Luft die innere Molekulararbeit unmeßbar klein, so daß bei dem LINDEschen Verf. die Strömungsenergie die Ursache der Kühlleistung ist, wie bei dem Verf. des Vfs. Bei kontinuierlichen Strömen tritt eine Abkühlung nur durch Leistung von Strömungsarbeit ein. Für die Wirtschaftlichkeit entscheidend ist vor allem das Verhältnis zwischen der von der Druckluft geleisteten Arbeit zu der aufgewandten Kompressionsarbeit. Eine Berechnung des Nutzeffekts beim LINDEschen Verfahren zeigt, daß die JOULE-THOMSONsche Formel, die theoretische Grundlage des LINDEschen Verf., unhaltbar ist. Bei dem Verf. des Vfs. ist der Gesamtwirkungsgrad 3—4mal so hoch als bei LINDE. Der Vf. arbeitet mit geringeren Drucken als LINDE. Die vom Vf. benutzten Maschinen zur Luftverflüssigung und Sauerstoffgewinnung werden beschrieben u. schematisch abgebildet (cf. C. **1906**. II. 1700* u. **1907**. I. 1470*). Je tiefer die Temperatur der fl. Luft wird, desto mehr überwiegt der Stickstoff im Dampf. Die expandierten, sauerstoffarmen Gase kehren nicht in den Kreislauf zurück. Das Verf. des Vfs. erlaubt unmittelbar, fast reinen fl. Sauerstoff zu gewinnen. Die Wärmebilanz einer 20 PS Luftverflüssigung- und Trennungsanlage „System MEWES" wird aufgestellt. auch werden technische Einzelheiten angegeben. Es errechnet sich eine Ausbeute von fast 2 kg fl. Luft pro PS/St. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 561—65. 1/11. 591—97. 15/11. 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Tänzler, *Das magnetische Verhalten von Luft, Argon und Helium in Beziehung zu Sauerstoff.* Zur Unters. des magnetischen Verhaltens dieser Gase diente eine im wesentlichen von G. WIEDEMANN (Pogg. Ann. Nr. 9. 1865) angegebene Methode, nach der die Stärke der magnetischen Wrkg. eines Elektromagneten durch die Drillung eines Platin-Iridiumdrahtes gemessen wird. Das Gefäß, in welchem die Messungen vorgenommen wurden, konnte luftleer gepumpt oder

mit den betreffenden Gasen gefüllt werden. Es ergab sich, daß Luft u. Sauerstoff paramagnetisch, Argon u. Helium diamagnetisch sind. Nimmt man für Sauerstoff den Wert: $k \cdot 10^6$ (Susceptibilität für 1 ccm) in absoluten Einheiten als Mittel früherer Ergebnisse zu +0,123 an, so erhält man für Luft +0,0264, für Argon −0,00953 und für Helium −0,00175. (Ann. der Physik [4] **24**. 931—38. 31/12. [7/11.] 1907. Halle. Physik. Institut.) SACKUR.

G. Bruni und **A. Borgo**, *Über die Wasserstoffpersulfide.* Vff. geben zunächst einen Überblick über die vorhandene Literatur. Zur Darstellung der Persulfide verfuhren sie nach REBS (LIEBIGs Ann. **246**. 356), wobei sie fanden, daß man statt in alkoh. Lsg. auch direkt in wss. Lsg. aus K_2S und überschüssigem S im Einschmelzrohr oder in einem Kolben im H-strom die Kaliumpolysulfide erhalten kann. Sie gewannen folgende Verbb., angegeben nach ihrer empirischen Zus. a) $H_2S_{2,2}$ aus 1 Mol. K_2S + 2 Atomen S, b) $H_2S_{5,5}$, bezw. $H_2S_{6,6}$ aus 1 Mol. K_2S + 4 Atomen S, c) $H_2S_{6,4}$ aus 1 Mol K_2S u. 5 Atomen S, d) $H_2S_{8,94}$ aus 1 Mol. K_2S + 9 Atomen S, e) $H_2S_{8,8}$ aus 1 Mol. CaS + 2 Atomen S, f) $H_2S_{5,8}$ aus 1 Mol. CaS + 9 Atomen S. Diese Verb. gab noch mit überschüssigem S g) $H_2S_{9,4}$, während aus den nach REBS erhaltenen Polysulfiden bei längerem Stehen unter S-Abscheidung noch Verbb. h) $H_2S_{12,8}$ und i) $H_2S_{16,4}$ entstanden. Wie bereits REBS behauptet, ist die Menge des dem Schwefelalkali zugefügten Schwefels oder die Zus. des Alkalipolysulfids, von dem man ausgeht, ohne Einfluß auf die Zus. des entstehenden Wasserstoffpersulfids. Versa., die Wasserstoffpersulfide zum Krystallisieren zu bringen oder sie im Vakuum zu destillieren, waren erfolglos, ebenso ließ sich das Wasserstoffpersulfid mit fl. H_2S nicht mischen, noch nahm es H_2S auf. Kryoskopische Bestst. von $H_2S_{2,2}$, $H_2S_{5,5}$, $H_2S_{6,44}$, $H_2S_{8,8}$, $H_2S_{6,6}$, $H_2S_{9,4}$, $H_2S_{9,8}$, $H_2S_{9,7}$, $H_2S_{12,8}$ u. $H_2S_{16,4}$ in Bromform, in dem Schwefel die Molekulargröße S_8 zeigte, ergaben, daß in Lsg. je nach der Zus. der Fl., von der man ausgeht, verschiedene Moleküle, und zwar H_2S_8, H_2S_6 u. H_2S_7 existieren können. Bei den an S reicheren Persulfiden scheint auch das Molekül H_2S_9 vorzukommen. Natürlich ergibt sich aus diesen Unterss. nicht, ob es auch Moleküle H_2S_6 gibt, oder ob es sich um Gemische in gleichen Verhältnissen von H_2S_5 und H_2S_7 handelt. Spaltungen in niedere Persulfide als H_2S_5 sind jedenfalls auszuschließen.

Vff. haben noch schließlich *Polysulfide organischer Basen* dargestellt, so das *Strychninpersulfid* von A. W. VON HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1**. 81) $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2H_2S_6$, gelbe Krystalle, indem sie Bzl.-Lsg. von H_2S_6 mit alkoh. Strychninlsg. mischten. Auch andere organische Basen liefern Persulfide, z. B. *Benzylamin* die *Verb.* $(C_7H_7N)_2H_2S_6$. — Mit fl. NH_3 liefert Wasserstoffpersulfid rote Krystalle. — Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 745—54. 1/12. 1907. Padua. Allgem. chem. Univ. Inst.) ROTH-Cöthen.

E. Abel, *Kinetik und Katalyse der Wasserstoffsuperoxydthiosulfatreaktion.* (Cf. Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 555; C. **1907**. II. 1147.) Untersuchungsmethode: Um die Rk. in saurer Lsg. verfolgen zu können, wählte Vf. *Essigsäure.* Die *Einwirkung* dieser S. *auf Thiosulfat* ist so gering, daß sie jodometrisch nach 1—2 Stunden kaum nachweisbar war, u. sich höchstens eine schwache Opalescenz (von Schwefel) zeigte. Vf. studierte die Rk.:

$$H_2O_2 + 2Na_2S_2O_3 + 2CH_3 \cdot CO_2H = Na_2S_4O_6 + 2CH_3CO_2Na_2 + 2H_2O$$

bei 25° (im Thermostaten) näher, indem er nach entsprechenden Zeiten 30 ccm Fl. herauspipettierte und in 300 ccm k. W., welches Stärkelsg. und so viel Jod enthielt, wie der ursprünglichen Menge *Natriumthiosulfat* in der Fl. entsprach, hineinfließen ließ, wodurch die H_2O_2-Thiosulfatreaktion sofort zum Stillstand gelangt. Durch

Rücktitrieren des überschüssigen Jods mit Thiosulfat wurde das bei der Rk. verbrauchte Thiosulfat ermittelt. Zur Ermittlung des H_2O_2-Gehaltes wurde die mit Thiosulfat titrierte Fl. mit überschüssiger Jodlsg. versetzt, alkalisch gemacht, umgeschwenkt, sofort angesäuert und mit Thiosulfat das überschüssige Jod zurücktitriert. Beide Titrationen erforderten nach einiger Übung nur ca. $^3/_4$ Minuten. Wenn man, wie hier durchgeführt, die Zeit des Zusammentreffens der H_2O_2, Alkali, Tetrathionat enthaltenden Lsg. mit der von Hypojodit, Alkali, Tetrathionat möglichst auf die sehr kurze Dauer der Rk. zwischen H_2O_2 und Hypojodit beschränkt, wird der bei der H_2O_2-Best. nach FOERSTER und GYR (Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 1; C. **1903**. I. 311) durch die Ggw. von Tetrathionat veranlaßte Fehler sehr vermindert. *Natriumtetrathionat* wird in saurer Lsg. von H_2O_2 nicht merklich oxydiert.

Kinetik und Mechanik der Reaktion: $H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = S_4O_6'' + 2H_2O$. Wie die Tabellen des Originals zeigen, ist die Rk. bimolekular und die Geschwindigkeitskonstante k bei 25° 1,53. Die S. spielt dabei nur eine sekundäre Rolle. Am plausibelsten erscheint dem Vf., daß sich folgende Rkk. abspielen:

$$\begin{array}{ll} (1a) & H_2O_2 + S_2O_3'' = S_2O_2 + H_2O + O'' \\ (1b) & S_2O_2 + S_2O_3'' = S_4O_6'' \\ (2) & O'' + 2H^{\cdot} = H_2O, \end{array}$$

wobei die Rkk. (2) und (1b) mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich gehen. Das Tetrathionation S_4O_6'' wird nach dieser Auffassung zu einem Komplexion (bestehend aus dem „Einzelion" S_2O_3'' und dem „Neutralteil" S_2O_3). Für die *Tetrathionsäure* hält Vf. die Konstitution $SH{\cdot}SO_2{\cdot}O{\cdot}O{\cdot}SO_2{\cdot}SH$ (Wasserstoffsuperoxydderivat der Thioschwefelsäure) für wahrscheinlich (cf. THATCHER, Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 691; C. **1904**. I. 1321). Die Geschwindigkeit der Tetrathionatbildung durch H_2O_2 wird vom kinetischen Standpunkt aus bestimmt durch die Geschwindigkeit der intermediären Ausfällung von elektrisch-neutralem S_2O_3. Der Vers., *Schwefelsesquioxyd*, S_2O_3 (aus Schwefeltrioxyd und Schwefelblumen), in Thiosulfatlsg. zu Tetrathionat zu lösen, gelang nicht, da S_2O_3 sich schon in feuchter Luft sofort unter Schwefelausscheidung hydrolysiert.

Katalytischer Einfluß der $H^{\cdot}$-Ionen. Bis $^1/_5$-n. liegt der Einfluß der Essigsäurekonzentration auf die Geschwindigkeit noch den Versuchsfehlern nahe. Bei $^1/_{10}$-n. ist k 1,88. Mit wachsendem $H^{\cdot}$-Ionengehalt wird die Geschwindigkeit beschleunigt; von der Konzentration der übrigen Komponenten, sowie von der Natur des Anions (wie Verss. mit H_2SO_4 zeigten) ist sie unabhängig.

Katalyse durch Jodionen. Jodionen katalysieren die H_2O_2-Thiosulfatreaktion durch Schaffung eines neuen Reaktionsweges. Die erste Phase desselben:

$$H_2O_2 + J' = JO' + H_2O$$

ist allein geschwindigkeitsbestimmend und wird durch $H^{\cdot}$-Ionen beschleunigt. Die weiteren zu Tetrathionat führenden Stufen gehen mit unmeßbarer Geschwindigkeit vor sich. Die durch die Zwischenreaktionskatalyse hervorgerufene Beschleunigung läßt sich auf Grund des Koexistenzprinzips aus den einzelnen verfolgbaren Teilrkk. in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten rechnerisch ermitteln (Näheres siehe im Original). Der Katalysator läßt die Ordnung in bezug auf H_2O_2 unverändert, vermindert sie aber in bezug auf Thiosulfat ($<$ erster Ordnung). Bei Ggw. genügender Mengen Acetat tritt die Jodionenkatalyse des H_2O_2 ($2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ [ohne Ggw. von Thiosulfat]) auch in essigsaurer Lsg. infolge der Verminderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durch das Acetat ein, und zwar in völligem Einklang mit dem von BREDIG u. WALTON (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 185; C. **1904**. I. 983; Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 114; C. **1903**. I. 754) ermittelten

Verlaufe in neutraler Lsg. Die Jodionenkatalyse der H_2O_2-Thiosulfatreaktion wird durch den Acetatzusatz dagegen nicht beeinflußt. Damit ist bewiesen, daß Thiosulfat durch Hypojodit direkt mit sehr großer Geschwindigkeit zu Tetrathionat oxydiert werden kann nach der Gleichung:

$$JO' + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = S_4O_6'' + J' + H_2O$$

und nicht notwendig über intermediär ausgeschiedenes Jod verläuft, daß die Jodionenkatalyse des H_2O_2 (ohne Thiosulfat) eine Zwischenreaktionskatalyse darstellt, deren maßgebende erste Stufe, JO', durch deren Rk. mit Thiosulfat (Aufhören der O_2-Entw.) nachgewiesen (cf. WALTON) werden kann.

Molybdänsäure wirkt schon in äußerst geringen Konzentrationen auf die Rk. zwischen H_2O_2 u. Thiosulfat tiefgreifend verändernd (H_2O_2 wird rasch verbraucht, Thiosulfat aber nur zu einem kleinen Teil oxydiert; auch O_2 entwickelt sich anscheinend nicht); sie ist daher zur exakten Unters. des Verhaltens zweier gleichzeitig anwesender Katalysatoren vorläufig nicht geeignet. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1239—1312. Nov. [11/7.*] 1907.) GROSCHUFF.

Julius Tafel und **Hans Hahl**, *Über die elektrolytische Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden.* FLASCHNER (Monatshefte f. Chemie **28**. 209; C. **1907**. I. 1527) hat eine Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden beobachtet und die Vermutung ausgesprochen, daß diese von TAFEL (Ztschr. f. anorg. Ch. **31**. 289; C. **1902**. II. 328) wegen ihrer Geringfügigkeit übersehen worden sei. Die Verss. TAFELS fanden aber mit Methoden statt, die einen Stromverbrauch von nur 1% noch ohne weiteres erkennen lassen. Die Vff. haben die TAFELschen Verss. wiederholt, und zwar mit demselben Erfolg. Es mußten also die Abweichungen auf einen Irrtum oder auf die Unterschiede in den Versuchsresultaten zurückgeführt werden. Bei weiteren Verss. hat sich dann gezeigt, daß eine Reduktion des Hydroxylamins an einer Kupferkathode immer dann statthat, wenn die Kathodengrenzschicht über ein gewisses Maß an H_2SO_4 verarmt. Tatsächlich wird bei der Elektrolyse einer wss. Lsg. von Hydroxylaminsalz an einer Kupferkathode sämtlicher Wasserstoff verbraucht. Ist das Salz in n. H_2SO_4 gelöst, so findet nur eine sehr geringfügige Reduktion statt, solange eine stärkere Verarmung an H_2SO_4 ausgeschlossen erscheint. Tritt diese ein, so läßt sich eine Reduktion beobachten, die bis zur völligen Inanspruchnahme des Stromes anwachsen kann. Bei $^1/_2$-n. H_2SO_4 tritt die Reduktion stärker und früher auf. Die Vff. halten es für wahrscheinlich, daß auch die von FLASCHNER beobachtete NH_3-Bildung auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist. Diese hat ihren tieferen Grund wohl darin, daß das freie Hydroxylamin, nicht aber das Hydroxylammonium an einer Kupferkathode angegriffen wird.

Über die Einzelheiten in den Verss. mit 20%ig. H_2SO_4, Normalsäure, $^1/_2$-n. S. und wss. Lsg. und die Prüfung des TAFELschen Verf. zur Best. von NH_3 neben Hydroxylamin durch Oxydation des letzteren in saurer Lsg. mit $KMnO_4$, Dest. und Titration des NH_3 sei auf das Original verwiesen. Es sei nur erwähnt, daß die Oxydation zweckmäßig in nicht zu stark saurer, am besten kochend h. Lsg. ausgeführt wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 375—84. 18/1. 1908. [19/11. 1907.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

H. J. Taverne, *Verbindungen von Antimon, Schwefel und Chlor.* Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur geht Vf. auf seine eigenen Unterss. über Verbb. von Sb, S und Cl ein. Löste man *Antimonchlorid* in CCl_4 oder CS_2 auf, trocknete mit P_2O_5 u. leitete durch diese Lsg. H_2S, so entstand zuerst ein weißer Nd., der aber bald hellgelb, orange und schließlich dunkelorangerot wurde. Das Einleiten des H_2S wurde fortgesetzt, bis kein HCl mehr entweicht. Der entstandene

Nd. war schwer und krystallinisch, hatte die Zus. $Sb_4S_5Cl_2$ und konnte als eine Substitutionsverb. aufgefaßt werden, entstanden aus 2 Mol. Sb_2S_3, worin ein S durch zwei Cl ersetzt worden war. Dafür sprach sein Verhalten. Beim Schütteln mit k. W. wurde kein Cl abgespalten, beim Schütteln mit CS_2 wurde kein $SbCl_3$ abgelöst. Beim Kochen mit W. trat Zers. ein unter B. von Cl-Ionen, beim Erhitzen in einer Röhre sublimierte $SbCl_3$ und von 0,7648 g eines in CS_2-Lsg. hergestellten Präparates blieben 0,6026 g Schwefelantimontrisulfid zurück, wie es die Theorie für $Sb_4S_5Cl_2$ fordert.

Unterbrach man das Einleiten des H_2S, als der entstandene Nd. hellorange zu werden begann, so war die Verb. schon durch k. W. teilweise zu zersetzen, beim Kochen mit W. zersetzte sie sich vollständig, beim trockenen Erhitzen entwich $SbCl_3$, und die Analyse wies auf die Zus. SbSCl. Leitete man durch die $SbCl_3$-Lsg. in CCl_4 oder CS_2 nicht nur H_2S, sondern auch HCl bis zur Sättigung, so entstand erst ein Nd., als man den Überschuß dieser Gase durch CO_2 aus der Lsg. vertrieben hatte. Er war hellorange, wurde beim Stehen der Fl. krystallinisch und hatte die Zus. $Sb_2S_2Cl_2$. Im übrigen stimmte er in seinen Eigenschaften mit der Verb. $Sb_4S_5Cl_2$ überein. Beim trockenen Erhitzen aber sublimierten 23,78 statt 25,18% $SbCl_3$ weg. (Chemisch Weekblad 5. 19—28. 11/1. Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Oliver Patterson Watts, *Untersuchung über Boride und Silicide.* Vf. gibt zunächst einen historischen Überblick über die Boride und Silicide und bespricht eine Reihe von Reduktionsmitteln (C, Na, K, Al, Ca-, Al-, Si-Carbid, Ca, sogen. „Mischmetall" [cf. WEISS und AICHEL, LIEBIGs Ann. 337. 370; C. 1905. I. 334]), den Einfluß der Schlacke und den von ihm benutzten elektrischen Ofen (mit horizontalem Lichtbogen und ACHESONschen Graphitelektroden.)

Silicium läßt sich aus *Kieselsäure*, *Glas*, *Calcium*, *Natriumsilicat* durch Reduktion mit *Kohle*, *Aluminium*, bezw. *Carborundum* darstellen. Bei Verwendung von Kohle bereitet die hohe Reduktionstemperatur (Verdampfung von Si), die ähnliche D. von Si und Schlacke (Si bleibt in der Schlacke verteilt), die Zerbrechlichkeit des Si beim Entfernen aus der Schlacke Schwierigkeiten (Natriumsilicat gab die besten Resultate wegen seiner geringeren D.). Bei der Reduktion mit Al wurde als Flußmittel für das Al_2O_3 Kryolith oder Flußspat zugesetzt. — Die Darst. von *Phosphorsilicid* mißlang. — *Metallsulfide* (und *-silicate*), z. B. *Kupfer-* (*Chalcocit*), *Eisen-*, *Nickelsulfür* (*Millerit*), *Molybdändisulfid* (*Molybdänit*), können durch *Calciumcarbid* oder *Aluminium* unter B. von *Siliciumverbb.* (besonders *Siliciden*) reduziert werden (ungefähr 50% Ausbeute). Bei Verwendung von Kohle oder Carbid wird Kohle in diejenigen Silicide eingeführt, deren Metall fähig ist, sich mit Kohle zu vereinigen. Bei Verwendung von Ca oder Al können die Prodd. frei von Schwefel erhalten werden. — Ein neues *Molybdänsilicid*, nach Rückstandsanalysen wahrscheinlich $MoSi_2$, wurde aus einer Schmelze mit 70 g MoO_3, 30 g SiO_2, 50 g B_2O_3, 106 g Cu und 120 g Al (mit Kryolith als Flußmittel und Kalk zum Verlangsamen der Rk.), sowie aus Molybdänit, SiO_2 und Ca_2C erhalten; unl. in Königswasser und in HF, völlig l. in HF-HNO_3-Mischung; Na_2CO_3 wirkt bei Weißglut ein; $NaNO_3$ zers. langsam, aber vollständig; $D^{20,5}$. 6,31. — Zur *Darstellung von Boriden* ist die Methode nicht geeignet. *Molybdänborid* wurde in geringer Menge, gel. in Mo, erhalten. Statt *Chromborid* erhielt man eine *Eisen-Chrom-Bor-* u. eine *Eisen-Chrom-Kohlenstoff-Legierung.* Ferner wurde ein stark magnetisches Gemisch zweier *Manganboride* (mit ca. 4,5% Eisenborid) aus MnO_2, B_2O_3, Al dargestellt.

Um die Möglichkeit einer *elektrolytischen Darstellung der Boride und Silicide* zu prüfen, wurden verschiedene Schmelzen mit Eisenelektroden und einem Strom von 300 Amp. elektrolysiert. *Borax* und *Kieselsäure* (*Glas*) werden anscheinend

durch eine sekundäre Rk. des an der Kathode niedergeschlagenen Metalles reduziert. An der Eisenanode entstehen Legierungen mit 1—3% B.

Die Darst. definierter *Silicoboride* durch Reduktion im elektrischen Ofen gelang nicht; doch wurden Anzeichen für eine derartige Verb. des *Eisens*, bezw. für eine feste Lsg. der Zus. $Fe_3Si_4B_3$ ($Fe_2Si \cdot 3FeSi \cdot 3FeB$) gefunden.

Zuletzt werden noch einige elektrische u. andere Daten über den elektrischen Ofen mitgeteilt. (Bulletin of the University of Wisconsin No. 145; Sep. 255—318. Nov. 1906. [Mai 1905.] Wisconsin. Lab. für angew. Elektrochemie der Univ.)

GROSCHUFF.

William A. Noyes, *Das Atomgewicht des Wasserstoffs*. Vf. hat früher (Amer. Chem. Journ. **12**. 441; C. **90**. II. 732) als Atomgewicht des Sauerstoffs (H = 1) den Wert 15,896 ermittelt und die Meinung ausgesprochen, daß dieser Wert wahrscheinlich auf 0,001 genau sei. Die angewandte Methode bestand darin, daß man Wasserstoff in eine Röhre mit einer gewogenen Menge Kupferoxyd eintreten und das gebildete W. in derselben Röhre sich kondensieren ließ. Dadurch wurde das Gewicht des angewandten Wasserstoffs u. durch Oxydation des reduzierten Kupfers und Wägung das des Sauerstoffs erhalten. Später hat MORLEY (Amer. Chem. Journ. **17**. 267; C. **95**. I. 999) aus den D.D. von H_2 u. O_2 und durch Synthese des W. aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff für Sauerstoff den Wert 15,879 (H = 1) oder 1,00762 für Wasserstoff (O = 16) gefunden. Inzwischen hatte RICHARDS (Pr. Am. Acad. **26**. 276) darauf hingewiesen, daß CuO energisch Gase zurückhält. Diese Tatsache war dem Vf. zur Zeit seiner Verss. wenigstens teilweise bekannt gewesen. Es war am Ende jedes der Verss. eine kleine Menge Gas erhalten worden, die als Stickstoff angesehen und vom Wasserstoff in Abzug gebracht worden war. Nach der Veröffentlichung der MORLEYschen Unters. erschien es dem Vf. wahrscheinlicher, daß dieses Gas von dem Sauerstoff hätte in Abzug gebracht werden müssen. Berechnet man unter Berücksichtigung dieses Umstandes aus den Resultaten der früheren Verss. das Atomgewicht des Sauerstoffs, so erhält man einen mit dem MORLEYschen vollkommen übereinstimmenden Wert. Um diese Annahme experimentell zu prüfen, hat Vf. eine Reihe von Neubestst. des *Atomgewichtes des Wasserstoffs* angenommen, zumal es wünschenswert erschien, diese Konstante nach einer von der MORLEYschen abweichenden Methode mit der gleichen Genauigkeit zu bestimmen. Es wurden fünf Reihen von Verss. ausgeführt, von denen jedoch nur vier Versuchsreihen vom Vf. für die Ermittlung des Atomgewichts berücksichtigt werden. Bei der ersten der in Betracht kommenden Versuchsreihen wurde aus H_2SO_4 elektrolytisch entwickelter H_2 zuerst im Palladiumrohr und dann nochmals im Kupferoxydrohr gewogen. Aus den 7 Verss. dieser Reihe berechnet sich das Atomgewicht des Wasserstoffs aus H : O im Mittel als 1,00787 ± 0,00003, aus $H : H_2O$ als 1,00789 ± 0,00003. Das Mittel aller Bestst. ist 1,00788 ± 0,00002. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde aus H_2SO_4 entwickelter Wasserstoff direkt durch CuO in W. übergeführt. Fünf Verss. dieser Reihe ergaben H aus H : O = 1,00767 ± 0,00006, H aus $H : H_2O$ = 1,00774 ± 0,00006, Mittel 1,00771 ± 0,00004. Bei den Verss. der dritten Reihe wurden Wasserstoff und Sauerstoff aus H_2SO_4 mittels Palladium vereinigt. Aus den acht Verss. dieser Reihe ergibt sich H = 1,00809 ± 0,00004 aus H : O u. H = 1,00815 ± 0,00005 aus $H : H_2O$, Mittel 1,00812 ± 0,00003. Die Verss. der vierten Reihe, bei denen aus Bariumhydroxyd entwickelter Wasserstoff und Sauerstoff durch Palladium vereinigt wurden, sind die genauesten, teilweise, weil sie mit der größten Übung ausgeführt worden sind, und zum Teil auch deshalb, weil der angewandte Elektrolyt größere Wahrscheinlichkeit für Reinheit des Wasserstoffs bietet. Die 5 Verss. dieser Reihe ergeben H = 1,00786 ± 0,00003 aus H : O und 1,00788 ± 0,00003 aus $H : H_2O$. Der Mittelwert **1,00787** ± 0,00002 ist der wahrschein-

lichste Wert, der sich als Atomgewicht des Wasserstoffs aus der vorliegenden Unters. ergibt.

Die Differenz zwischen diesem Werte und dem von MORLEY ermittelten Werte 1,00762 ist größer, als der Versuchsfehlergrenze entspricht. Da sich die besten Bestst. aller anderen Forscher mehr dem vom Vf. ermittelten, als dem MORLEYschen Werte nähern, hält es Vf. nicht für angebracht, ausschließlich die MORLEYschen Verss. für die Berechnung des Mittels in Betracht zu ziehen. Aus Gründen, die Vf. später zu erörtern gedenkt, hält Vf. den Wert **1,00775**, das Mittel aus dem MORLEYschen und dem vom Vf. ermittelten Wert, für das wahrscheinlichste Atomgewicht des Wasserstoffs.

Bei den vorliegenden Verss. suchte Vf. auch Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob bei einer Rk., bei der eine große Menge von Energie in Freiheit gesetzt wird, nicht eine Gewichtsveränderung eintritt. Bei 14 Verss. erschien der in Palladium gewogene Wasserstoff schwerer zu sein, als nach der Umwandlung in W., während bei 11 Verss. das Gegenteil der Fall war. Aus den Resultaten ergibt sich, daß die Gewichtsveränderung, wenn überhaupt eine solche eintritt, nur äußerst gering sein kann, und daß sie dann in einem geringen Gewichtsverlust bestehen würde. Dies stimmt mit dem Ergebnis der umfassenden Unters. überein, die LANDOLT zur Prüfung dieser Frage ausgeführt hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1718—39. Dez. [Aug.] 1907. Washington. Chem. Lab. of the Bureau of Standards.) ALEXANDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Reaktion zwischen Metallsulfaten und kaustischen Alkalien.* Man nimmt allgemein an, daß bei der Einw. von Basen auf Metallsulfate bei gewöhnlicher Temperatur basische Salze entstehen, von denen aber nur wenige bekannt sind. Um die Zus. der entstehenden Ndd. zu ermitteln, wurde die Menge der zur völligen Fällung des Schwermetallsalzes erforderlichen Base, gewöhnlich wurde mit NaOH oder $Ca(OH)_2$ gearbeitet, bestimmt. Da die Ndd. sich nur schlecht absetzen, so mußte zur Feststellung der Vollständigkeit der Fällung filtriert werden; es wurde so vorgegangen, daß steigende Mengen von Alkali zu gleichen Mengen eines Sulfates gesetzt wurden, um durch allmähliche Annäherung den Alkaliwert zu finden. Durch weiteren Zusatz von Alkali wird das gefällte basische Salz in höher basische Salze übergeführt, bis die Fl. eine permanente alkal. Rk. gegen Phenolphthalein zeigt. Die Anwendung der starken Basen führt dann wohl immer zum Hydroxyd, während das beim $Ca(OH)_2$ nicht immer der Fall zu sein scheint, sicher nicht beim Kupfer- u. Nickelsulfat (vgl. folg. Ref.). Im übrigen erzeugen aber die verschiedenen Basen dieselben basischen Sulfate von definierter Zus. Das Auftreten der Endrk. bei Zusatz von Kalkwasser zu Kupfersulfat ist bei mittleren Temperaturen praktisch unabhängig von der Temperatur; bei höheren Temperaturen sind die entstehenden Ndd. weniger basisch. Wenngleich bei der Fällung mit verschiedenen Basen gleich stark basische Salze gefällt werden, so sind die Ndd. doch nicht identisch, da beispielsweise häufig beträchtliche Mengen Calciumsulfat eingeschlossen werden. Die Sulfate wurden in Lagg. von ca. 1 Grammolekel in 100 l W. untersucht. — Folgende Salze wurden beobachtet: $5NiO \cdot 3SO_3$*, $5NiO \cdot 2SO_3$, $5Al_2O_3 \cdot 3 \times 2SO_3$*, $4CuO \cdot SO_3$*, $4CoO \cdot SO_3$*, $4CdO \cdot SO_3$*, $5CuO \cdot SO_3$, $5NiO \cdot SO_3$, $5ZnO \cdot SO_3$*, $10CuO \cdot SO_3$, $10FeO \cdot SO_3$*. Die mit * bezeichneten Salze entstehen bei der vollständigen Fällung, die übrigen durch weiteren Zusatz von Alkali. Bei Magnesium und Mangan wurden sofort die Hydroxyde erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 261. 3/12.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1981—88. Dez. 1907.) FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Chemie der Bordeauxmischung.* Die Bordeauxmischung dient zur Desinfektion von Weinstöcken und wird gewöhnlich

durch Zusatz von 1,1 Tln. Kalk in Form von Kalkmilch zu einer Lsg. von 1,6 Tln. krystallisierten $CuSO_4$ in 100 Tln. W. erhalten. Der hierbei entstehende Nd. ist trotz des großen Überschusses an Kalk immer noch ein basisches Kupfersulfat, das außerdem größere Mengen $CaSO_4$ enthält. Abgesehen von der nur annähernd zu bestimmenden Menge $CaSO_4$ werden bei dieser Rk. unter Anwendung steigender Mengen von Kalk Ndd. der Zus.: $4CuO,SO_3$, $0{,}06\,CaSO_4$; $5Cu,SO_3$, $0{,}25\,CaSO_4$; $10CuO,SO_3$, $1{,}3\,CaSO_4$; $10CuO,SO_3$, $4\,CaSO_4$; $10Cu,SO_3$, $10CaO,SO_3$; $CuO,3CaO$ gebildet (vgl. auch vorsteh. Ref.); $10CuO,SO_3$, $4CaO,SO_3$ dürfte gewöhnlich vorliegen. Nun scheint die Wrkg. der Mischung auf der B. des normalen Kupfersulfats durch Einw. der Kohlensäure der Luft auf das basische Salz zu beruhen, denn die Wrkg. tritt erst nach geraumer Zeit ein, da zuerst das basische Calciumsulfat neutralisiert werden muß, ehe das Kupfersalz angegriffen wird. Diese Verzögerung ließe sich vermeiden und gleichzeitig der Wirkungswert steigern, wenn man nur so viel Kalk anwendete, wie zur B. von $4CuO,SO_3$ erforderlich wäre. Um dieses Salz zu erhalten, muß man 1 g krystallisiertes $CuSO_4$ aus wss. Lsg. mit ca. 134 ccm Kalkwasser fällen.

Fällt man $CuSO_4$ durch Kalk in Ggw. größerer Mengen Natriumsulfat, so enthalten die Ndd. Natrium- u. Calciumsulfat; bei dem am meisten basischen Kupfersulfat findet man Zuss. wie $10CuO,SO_3$, $2(Na_2,Ca)SO_4$ oder $10CuO,SO_3$, Na_2SO_4, $CaSO_4$. Durch NaOH gefällte basische Kupfersulfate enthalten kein Na_2SO_4, wenn in der Lsg. nicht ein sehr großer Überschuß des Salzes enthalten ist. Sie unterscheiden sich daher wesentlich von den mittels Kalk dargestellten, wenngleich der Gehalt an Basis derselbe ist (vgl. vorst. Ref.).

Nickelsulfat gibt mit Kalk ein basisches Sulfat mit sehr wenig Calciumsulfat; wird ein Überschuß an Kalk angewendet, so verliert das basische Salz fast alle S., und der Nd. besteht im wesentlichen aus einem Doppeloxyd von Ni u. Ca. Sind größere Mengen Na_2SO_4 in der zu fällenden Lsg. vorhanden, so steigt der $CaSO_4$-Gehalt des Nd., doch löst sich dann wieder ein Teil des Ni wahrscheinlich unter B. eines Nickelnatriumsulfats. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 261—62. 3/12.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1988—2001. Dezember 1907.) FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Emulsionen* (vgl. RAMSDEN, Proc. Royal Soc. London **72**. 156; C. **1903**. II. 1157). Wird Paraffinöl kräftig mit einer Lsg. weicher Seife geschüttelt, so entsteht eine Emulsion, welche zur Oberfläche steigt und gewöhnlich 65—82 Vol.-% an Öl enthält. Man kann aber auch Emulsionen mit 99% Öl erhalten, welche ganz steif sind. Die Natur des Öles, noch die Dauer des Schüttelns beeinflussen dieses Resultat, wie auch, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Menge der Seife. In einer ruhenden Emulsion nimmt die Menge des Öles etwas nach unten zu ab; häufig bilden sich Schichten annähernd gleicher Zus. Lsgg. anderer organischer Stoffe, wie Leim, Milch, Stärke, Eiweiß, Saponin usw. können an Stelle der Seifenlsg. verwendet werden. Solche Emulsionen zerfallen oft freiwillig, was aber immer eintritt, wenn die emulgierende Substanz zerstört wird, beispielsweise, wenn eine S. oder ein Natriumsalz zur Seifenemulsion gegeben wird. Elektrolyte als solche haben eine derartige Wrkg. nicht. Zusatz von nicht emulgiertem Paraffin zu einer Emulsion hebt diese allmählich auf. Die Ölkugeln in einer Emulsion werden wahrscheinlich durch ein sie umgebendes Häutchen aus sehr kleinen festen Teilen, welche viel kleiner als die Ölkugeln selbst sind, am Zusammenfließen gehindert. Diese festen Teilchen müßten aus der emulgierenden Lsg. stammen, welche ja immer eine in W. nur wl. Substanz enthält, die im emulgierten Körper unl. ist, so daß sie in der Nähe der Paraffinkugeln ausgefällt wird.

Allem Anschein nach kann jeder genügend fein verteilte Nd., der von W.

leichter als vom Öl benetzt wird, emulgierend wirken, und in einigen Fällen kann man u. Mk. eine Hülle aus festen Teilchen um die Öltropfen beobachten. Mittels eines unl. emulgierenden Stoffes hergestellte Emulsionen sind den Lösungsemulsionen ganz ähnlich, nur scheinen sie niemals freiwillig zu zerfallen, was bei letzteren darauf zurückzuführen ist, daß die aus der Lsg. ausgeschiedenen festen Teile dauernd wieder gel. und abgeschieden werden, wobei natürlich die Öltropfen Gelegenheit zum Zusammenfließen finden. Die basischen Sulfate des Eisens und Kupfers geben ausgezeichnete Emulsionen; man erhält sie, wenn man die neutralen Salze mit Kalk oder Kalkwasser versetzt und dann mit Paraffin schüttelt. Neben der leichten Herst. u. dem ausbleibenden freiwilligen Zerfall sind diese Emulsionen durch ihre Alkalibeständigkeit ausgezeichnet, was für ihre Anwendung beim Winteranstrich der Bäume wichtig ist, wobei man, falls man Kupfersalz verwendet hat, noch die Wrkgg. der Bordeauxmischung erzielen kann (vgl. vorst. Ref.).

Große Mengen eines nicht genügend fein verteilten festen Körpers rufen emulsionsähnliche Erscheinungen hervor, wobei die Ölteile an die festen Teile angelagert werden, von denen sie schon durch Verdünnen mit W. wieder getrennt werden. Aber viele frisch gefällten Ndd. und wahrscheinlich alle krystallinischen Stoffe scheinen nicht einmal zur B. solcher Pseudoemulsionen befähigt zu sein. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 256. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2001—21. Dez. 1907.) FRANZ.

C. Paal und **Gustav Kühn**, *Über kolloidales Natriumchlorid*. Bei der Einw. chlorsubstituierter organischer Verbb. auf in Bzl. erzeugten Natriummalonsäureester entstehen neben dem normalen organischen Reaktionsprod. Benzolsole des Chlornatriums. Die durch PAe. aus der kolloidalen Fl. abgeschiedenen NaCl-Sole enthalten geringe Mengen des Na-Salzes von höhermolekularen, sauren, durch Nebenrkk. entstandenen Kondensationsprodd. adsorbiert, welche den anorganischen Solen ihre relativ große Beständigkeit verleihen. Je glatter die Rk. zwischen Na-Malonester und der organischen Halogenverb. erfolgt, desto höherprozentige NaCl-Organosole werden durch PAe. abgeschieden; doch sinkt mit steigendem NaCl-Gehalt die Beständigkeit des Organosols (z. B. Na-Malonester und Acetylchlorid in Bzl.). Die primär entstandenen Sole wandeln sich schon während des Versuchs in Organogele um, die bei 87,3, resp. 95,6% NaCl nur wenig organische Substanz adsorbiert enthalten. Während die durch PAe. erzeugten Ndd. beim Trocknen rasch in das, in wasserfreien Lösungsmitteln unl., Gel übergehen, bleiben sie, im Fällungsmittel suspendiert, längere Zeit unverändert. So erhält man das Organosol des NaCl direkt in fester Form, wenn die Rk., statt in Bzl. in PAe. vor sich geht.

Bei der *Einw. von Chloressigester auf Natriumäthylmalonester* in Bzl. wird nach längerem Erhitzen die Fl. konsistenter, bleibt aber doch noch leicht beweglich. Gießt man sie in ein anderes Gefäß, so scheidet sich an den Stellen, wo die Fl. die Glasfläche berührt, ein Gel in durchscheinenden, gallertartigen Klümpchen ab. Die gleiche Erscheinung zeigt sich beim Filtrieren; das Organogel bleibt auf dem Filter, während das Filtrat nur das organische Reaktionsprod., aber kaum noch NaCl enthält. Man hat es also hier mit einem Zustande zu tun, der zwischen dem der fl. Organosole und dem der gallertigen NaCl-Organosole liegt; Vff. bezeichnen derartige Prodd. als *flüssige Gele*. Die Ausscheidung gallertiger M. bei der Berührung mit festen Flächen dürfte vielleicht durch Spuren adsorbierten W. bedingt sein, welches am Glase, bezw. Papier haftet. — Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Natriumäthylmalonester in Bzl. geht das zunächst entstehende NaCl-Sol sofort in das *flüssige Gel des NaCl* über.

Erwärmt man Natriumäthylmalonester in Bzl. mit Chloressigester 1 Stde. auf dem Wasserbade, so ist das Reaktionsprod. eine gelbe, schwach opalisierende Fl.,

die mit PAe. eine weiße, flockige, voluminöse Fällung gibt. Das noch feuchte NaCl-Sol löst sich leicht in wenig Bzl. oder in absol. Ä. und ist durch PAe. wieder fällbar. Im Vakuum getrocknet, bildet das Prod. (Gel) eine schwach gelbe, amorphe, leicht zerreibliche M.; unl. in Bzl.; die gelbe wss. Lsg. entfärbt sich durch HNO_3 unter Trübung. Die Substanz enthält 32,5% Na, wovon ca. 7% in Gestalt eines organischen Salzes adsorbiert sind. — Wird bei diesem Vers. das Erhitzen länger ausgedehnt (6 Stdn.), so besitzt die etwas konsistentere Fl. die Eigenschaften eines fl. Gels, d. h. beim Filtrieren bleibt auf dem Filter eine gelbe Gallerte, während das Filtrat NaCl-frei ist. — Das durch PAe. in Gestalt undurchsichtiger, flockiger Gerinnsel gefällte feste Gel gibt in Bzl. und Ä. eine Aufschwemmung, ähnlich einer kolloidalen Lsg., die jedoch bald gallertige Klümpchen absetzt. — Verwendet man Ä. statt Bzl., so scheidet sich das in Ä. wl. Sol als äußerst feiner Nd. ab, der sich in Bzl. zu einer kolloidalen Fl. löst. — Das durch Einw. von *Chloraceton auf Natriumäthylmalonester in Bzl.* erhaltene fl. Organosol zeichnet sich durch relativ große Beständigkeit aus. Hieraus durch PAe. gefälltes festes Sol löst sich in Bzl. zu einer orangeroten, kolloidalen Fl.; Gelbildung tritt erst nach einigem Stehen ein. Das Sol geht beim Trocknen in das in Bzl. unl. Gel über; rotbraune, amorphe M. — Bei Verwendung von Ä. erhält man das Sol als feinkörnigen, orangegefärbten Nd., der reichlich organische Substanz enthält; l. in wenig Bzl. zu einer gelben, im reflektierten Licht opalisierenden, kolloidalen Fl. — Ähnliche Resultate liefert Phenacylchlorid an Stelle von Chloraceton. — Wirkt *Sulfurylchlorid auf Natriumäthylmalonester in Bzl.*, so wird die zuerst entstehende, dickflüssige, gelbe Lsg. rasch farblos und dünnflüssiger; sie stellt fl. Gel dar. Das durch PAe. grobflockig ausfallende Gel löst sich in Bzl. wieder zum fl. Gel; aber bald setzt sich eine fast farblose Gallerte ab. Getrocknet bildet das Prod. eine weiße, amorphe, in Bzl. unl. M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 51—57. 18/1. 1908. [19/12.] 1907. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Paal und **Gustav Kühn**, *Über kolloidales Natriumbromid u. -jodid.* (Vergl. das vorst. Ref.). Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2863; C. **1906**. II. 1304) beschriebenen Adsorptionsverbb. von kolloidalem NaBr mit den Na-Salzen organischer Kondensationsprodd. unbekannter Konstitution sind weniger beständig als die analog dargestellten Präparate von kolloidalem NaCl. Die mit Hilfe von Natriumäthylmalonester in Bzl. gewonnenen *NaBr-Sole* gehen gleichfalls nach kurzer Zeit in die gallertartigen *Gele* über. Bei Verwendung von Ä. als Lösungsmittel erhält man die hierin wl. Verbb. als feine Ndd., die indes bald die Löslichkeit in Bzl., d. h. ihren Solcharakter, einbüßen. Diese äußerlich nicht erkennbare Umwandlung führt zu Gelen, die nicht gallertig sind, sondern bei 450facher Vergrößerung als Kügelchen erscheinen. — Das Reaktionsprod. von *Natriumäthylmalonester* u. *Bromessigester in Bzl.* ist eine orange gefärbte, opalisierende Fl., aus der durch PAe. das NaBr-Sol in Form weißer Flocken gefällt wird. Bald nach erfolgter Fällung nimmt die Löslichkeit in Bzl. ab, entsprechend der Umwandlung in das Gel. Das getrocknete Gel bildet eine amorphe, gelbliche M., die 2,5% Na als organisches Natriumsalz enthält. Läßt man die Rk. in Ä. vor sich gehen, so setzt die milchige Fl. beim Stehen das feste Organosol als feines Sediment ab, das mit der Zeit in das Gel übergeht; getrocknet, stellt es eine weiße, leicht zerreibliche, amorphe M. dar. — Wird statt Bromessigester Bromacetophenon angewendet, so fällt durch PAe. ein orangeroter, flockiger Nd.; getrocknet, ist er gelblichweiß, amorph. — Aus äther. Lsg. scheidet sich das NaBr-Sol fein verteilt ab und bildet nach dem Trocknen ein gelbliches, amorphes Prod.

Der früher (l. c.) für krystallinisch gehaltene Nd., welcher bei Einw. von *Jod*, C_2H_5J *und* β*-Jodpropionsäureester auf Natriummalonsäureester* entsteht, nimmt bei

450facher Vergrößerung die Form durchscheinender, weißer Kügelchen an; das Prod. enthält organische Substanz adsorbiert. Das sehr labile *NaJ-Sol* geht schnell in das in Bzl. unl. Gel über, daß sich jedoch nicht gallertig, sondern körnig, in der erwähnten Beschaffenheit abscheidet. — *Natriumäthylmalonester* liefert mit *β-Jodpropionester* in Bzl. eine klare, gelbe, opalisierende Fl., die bald milchig wird und nach längerem Stehen das entstandene Gel absetzt. Getrocknet, ist die Substanz weiß, leicht zerreiblich und vollständig amorph. Auch das mit PAe. sofort gefällte NaJ-Sol wird bald in Bzl. unl.; es bildet nach dem Trocknen ein weißes, amorphes Prod. — In äth. Lsg. liefert die Rk. eine milchige Fl.; das hieraus mit PAe. in weißen Flocken abgeschiedene Kolloid ist nur noch zum Teil in Bzl. l. Die im trockenen Zustande weiße, amorphe M. enthält mehr als 2% Na an organische Substanz gebunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 58—61. 18/1. 1908. [19/12. 1907.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Jost.

O. Kühling u. O. Berkhold, *Über den Einfluß von Chloridzusätzen auf die Reaktion zwischen Bariumcarbonat, Kohle und Stickstoff.* In Verfolg früherer Beobachtungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 310; C. **1907**. I. 610.) über den Einfluß von Chlorid auf die N-Aufnahme der *Gemische von Kohle und Erdalicarbonaten*, haben Vff. für verschiedene Temperaturen und wechselnde Mengen von *$BaCl_2$-Zusätzen* den quantitativen Verlauf der Umsetzung klargestellt. — Für die Verss. wurde reinstes $BaCO_3$ (1 Mol.) mit Zuckerkohle (3 Atome), fein pulverisiert und innig gemischt, der Einw. von N ausgesetzt; bei weiteren Versuchsreihen gab man zu dem Gemisch 2, 5, 10, 15, 20 und 30% $BaCl_2$ hinzu. Die Gemenge wurden zu 5—6 g in Schiffchen aus unglasiertem Porzellan einige Stdn. bei 120—130° getrocknet u. dann in einem, im elektrischen Röhrenofen befindlichen, glasierten Porzellanrohr erhitzt, und zwar 1 Std. lang auf Temperaturen zwischen 900 und 1200°, wobei die Temperatur innerhalb 50 bezw. innerhalb 10° konstant gehalten wurde. Zur Messung diente ein an der Außenseite des Porzellanrohrs befestigtes Platin-Platinrhodiumelement mit Galvanometer. Der N-Strom wurde möglichst gleichmäßig reguliert. — Den Gehalt an Bariumcyanid und -cyanamid bestimmte man nach den früher angegebenen Methoden.

Die erhaltenen Werte (Temperaturschwankung innerhalb 50 Graden) zeigten bei Parallelverss. Abweichungen, welche zuweilen mehr als 10% betrugen; doch bieten die Beobachtungen im allgemeinen das gleiche Bild wie eine zweite Versuchsreihe, bei der die Temperatur nur innerhalb 10 Graden schwankte, u. die bessere Zahlen gab. Die auch hier noch vorhandenen Abweichungen erklären sich daraus, daß die Rk. von einem Sintern der M. begleitet ist, wobei leicht gewisse Partien der Einw. des N entzogen werden. — Die Ergebnisse stellen Vff. in 2 Tabellen zusammen, aus denen zu entnehmen ist, daß Zusätze von (mehr als 2%) $BaCl_2$ die Absorptionstemperatur für N herabsetzen. Bei den für das bloße Carbonat-Kohlegemisch günstigen Temperaturen läßt Chloridzusatz eine den quantitativen Verlauf verbessernde Wrkg. nicht erkennen. Die Ausbeute von Cyanid ist bei den chloridhaltigen Gemischen entweder annähernd die gleiche wie bei zusatzfreiem Material oder geringer (letzteres namentlich bei hohen Zusätzen). Die Ausbeute an Cyanamidsalz erscheint durch Chloridzusätze durchgehends verringert; sie steigt, wenn die Menge des Chlorids vermindert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 28—32. 18/1. 1908. [12/12. 1907.]. Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) Jost.

G. Urbain, *Über die Natur einiger phosphorescierender Elemente und Metaelemente von Sir W. Crookes.* Nach den Beobachtungen des Vfs. bedarf es zur Erklärung der Phosphorescenzschwankungen keineswegs der Annahme, daß die phosphorescierenden *seltenen Erden* Gemische von Elementen seien. Durch Frak-

tionieren werden derartige Bestandteile, z. B. Ionium u. Incognitum, nicht getrennt, denn es genügt, Terbium und Gadolinium in verschiedenem Mengenverhältnis zu mischen, um die entsprechenden Banden dieser höchst problematischen Bestandteile erscheinen oder verschwinden zu lassen. Die Phosphorescenzspektren schwanken mit der chemischen Zus. der Gemische, durch welche sie ausgesandt werden, wie dies, wenn auch in weniger starkem Maße, auch bei den anderen Arten von Emissionsspektren der Fall ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1335—37. [23/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Paul Nicolardot, *Über ein neues Chromsulfat.* Wird eine 10%ig. wss. Lsg. von violettem Chromsulfat zum Sieden erhitzt und sodann bei Wasserbadtemperatur mit $BaCO_3$ behandelt, so läßt sich nur der sechste Teil der H_2SO_4 absättigen. Man filtriert und stellt das Filtrat in einer Krystallisationsschale bei Seite. Mit der Zeit scheidet die Fl. einen nicht krystallisierbaren Firnis ab, der, über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, der Zus. $(Cr_2O_3)(SO_3)_{2,5}(H_2O)_{7,5}$ entspricht. Dieses neue Chromsulfat ist in W. all. mit geringer Wärmeentw.; die Lsg. reagiert weder mit $BaCl_2$, noch mit Natriumphosphat. Der Geschmack der Lsg. ist von demjenigen der Chromsulfate völlig verschieden. Die kons. wss. Lsgg. werden durch A. und Aceton, in denen das neue Sulfat unl. ist, gefällt. Die möglichst rasch bereiteten wss. Lsgg. reagieren schwach sauer, ihre Farbe ist schön grün u. nimmt erst nach mehreren Tagen einen purpurfarbenen Schimmer an.

Versetzt man die wss. Lsg. des Sulfats mit einer zur Neutralisation der H_2SO_4 gerade ausreichenden Menge Kali- oder Natronlauge, so entsteht nicht sofort, sondern manchmal erst nach einer Stunde ein Nd. Gibt man zur Lsg. das Alkali dagegen halbmolekülweise, so bildet sich ein Nd., der weder durch 2, noch durch 3 Mol. H_2SO_4 wieder völlig in Lsg. gebracht wird. Nach einem Zusatz von 1,5 Mol. H_2SO_4 ist die Wärmeentw. beendigt; am Boden des Gefäßes hat sich alsdann ein klebriger, in W. fast unl. Nd. angesammelt, in welchem ein anderes grünes Chromsulfat von konstanter Zus. vorliegt. Nach u. nach löst sich dieses Sulfat teilweise wieder auf. Das Verhältnis von H_2SO_4 u. Cr_2O_3 in diesem Sulfat ist 1 : 1.

Beim Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu dem neuen grünen Sulfat wird durch die ersten 4 Halbmoleküle Alkali bedeutend mehr Wärme entwickelt, als beim Sättigen des violetten Sulfats in der gleichen Weise. Die H_2SO_4 ist aber in dem neuen Sulfat keineswegs weniger fest an das Cr_2O_3 gebunden, wie im violetten Sulfat, vielmehr rührt die Wärmeentw. von einer Anzahl sehr komplexer Umwandlungen her. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1338—40. [23/12.* 1907.].) DÜSTERB.

Karl Seubert und **J. Carstens**, *Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel.* II. (I. Mitteilung Ztschr. f. anorg. Ch. **50**. 53; C. **1906**. II. 1106.) Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Ordnung der Rk. zwischen *Chromsäure und Hydrazin.* Die Reduktionswrkg. des Hydrazins läßt sich nach der einfachsten Annahme folgendermaßen formulieren:

$$N_2H_4 + 2O = N_2 + 2H_2O \quad \text{und} \quad 4CrO_3 + 3N_2H_4 = 2Cr_2O_3 + 6H_2O + 3N_2.$$

Es war aber auch möglich, daß ein Teil des Stickstoffs als NH_3 frei wurde. Der Vers. entschied zugunsten der einfacheren Annahme. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden $^1/_{120}$-molare Lsgg. im Verhältnis der obigen Reaktionsgleichung hergestellt: je 3,337 g CrO_3, 2,626 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$, 1,823 g HCl im l. Der Fortgang der Rk. wurde dadurch bestimmt, daß das auf Zusatz von KJ + H_2SO_4 zu einer abgemessenen Reaktionsmenge in Freiheit gesetzte J mit $Na_2S_2O_3$ titriert wurde. Sowohl ein Überschuß an CrO_3, als an Hydrazin beschleunigten die Reaktionsgeschwindigkeit, letzteres stärker, wie das auch bei der Rk. zwischen

CrO_3 und HJ beobachtet worden ist. Eine Steigerung an indifferenter S. wirkt ebenfalls beschleunigend. Auf 0,3337 g CrO_3 würden beispielsweise nur 0,525 g Hydrazinchlorhydrat erforderlich sein, um bei einem Zusatz von 11,7 g 25%ig. HCl bei 20° die Rk. zu Ende zu führen. Aus den Resultaten folgt, daß es sich um eine Rk. zweiter Ordnung handelt. Die Salzsäure wirkt als indifferente S. stets proportional der Konzentration beschleunigend. Man erhält also die Geschwindigkeitsgleichung: vel. $= (a + b[H'])[Cr_2O_7''][N_2H_5']$.

Diskussion des Ergebnisses. Dieses läßt sich mit der obigen Formulierung nicht vereinigen, ebenso auch nicht die Annahme einer Reduktion von $Cr(OH)_6$ zu $Cr(OH)_5 \longrightarrow Cr(OH)_4 \longrightarrow Cr(OH)_3$. Am einfachsten wird der Forderung der Verss. genügt, wenn man in der CrO_3-Lsg. freie Dichromsäure oder deren Ion Cr_2O_7, als ersteres Reduktionsprod. CrO_3 annimmt und voraussetzt, daß die Oxydation des Hydrazins zu den Endprodd. freier N und W. führt. Die Gleichung lautet dann: $H_2Cr_2O_7 + N_2H_4 = 2CrO_3 + 3H_2O + N_2$ oder in Ionenform: $Cr_2O_7'' + N_2H_5' = 2CrO_3 + N_2 + 2H_2O + OH'$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 357—64. 18/1. 1908. [12/11. 1907.] Hannover. Anorgan.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) MEUSSER.

W. Van Rijn, *Über die Einwirkung von fein verteilten Metallen auf Wasser.* Die Arbeit BIERNES (Chemisch Weekblad 4. 291; C. 1907. I. 1771) hat Vf. zur Unters. von *Eisen*, *Aluminium*, *Zink*, *Magnesium*, *Nickel*, *Kupfer* und *Blei* in fein verteiltem Zustand auf ihr Verhalten gegen W. veranlaßt. Blumendraht aus Fe reagierte beim Kochen mit W. erst, wenn er ein paar Tage feucht der Luft ausgesetzt worden war. Gewöhnliches Fe-Pulver reagierte stärker, noch stärker Ferrum reductum und am stärksten pyrophores Fe. Die Ggw. von oxydiertem Fe förderte immer die Rk. Ni, durch Reduktion des Oxalats in einem starken H_2-Strom erhalten, war nicht pyrophor, Pb aber zeigte geringe Temperaturerhöhung an der Luft. Pyrophores Pb wurde durch Reduktion von Pb-Tartrat bei möglichst niedriger Temperatur erhalten. Cu in fein verteiltem Zustand wurde durch Reduktion von CuO im H_2-Strom erhalten. Das verwendete Mg-, Al- u. Zn-Pulver stammte von E. MERCK-Darmstadt. Al reagiert nur mit W., wenn etwas Hg zugegen ist, wie Vf. glaubt, weil ein galvanisches Element entsteht. Für diese Erklärung spricht die Tatsache, daß auch die Rk. von W. mit Fe, das doch kein Amalgam bildet, durch Hg sehr beschleunigt wird. Feines Zinkpulver entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbare Mengen H aus W. Zusatz von Hg gab hier keine Beschleunigung der Rk. Mg lieferte schon als Blech bei gewöhnlicher Temperatur mit W. Gasentw., die sehr kräftig wurde, wenn man es in Pulverform und bei 100° wirken ließ. Hg beschleunigte hier die Rk. in noch stärkerem Maße als bei Al.

Ni in fein verteiltem Zustand entwickelte aus reinem W. unter keinen Umständen W., wohl aber, wenn es in verd. HCl oder H_2SO_4 gebracht wurde. Hg war ohne Einfluß auf die Rk. Auch fein verteiltes Cu und Pb reagierten nicht bemerkbar mit W. (Chemisch Weekblad 5. 1—5. 4/1. 1908. [Nov. 1907.] Rotterdam.) LEIMBACH.

G. Malfitano u. L. Michel, *Über die Hydrolyse des Ferrichlorids. — II. Rolle des Chlorwasserstoffs.* Aus Leitfähigkeitsmessungen der Lagg. von $FeCl_3$ mit wachsenden Mengen HCl schließen Vff., daß die Hypothese, die Konstitution des auf Kosten der Hydrolysenprodukte gebildeten Kolloids sei die komplexer Ionen, am besten die Erscheinungen erkläre. Da nämlich eine hydrolysierte $FeCl_3$-Lsg. besser leitet, als eine solche mit HCl versetzte, so kann die Erhöhung der Leitfähigkeit während der Hydrolyse nicht aus der B. des HCl erklärt werden. Es entstehen durch Hydrolyse verschiedene Prodd., deren zuerst entstehende durch

HCl leicht wieder in $FeCl_3$ zurückverwandelt werden, während die Wrkg. der HCl auf die später entstehenden komplizierter ist und diese widerstandsfähiger macht. Es zeigt sich, daß der Zusatz derselben Menge HCl zu einer gleich kons. $FeCl_3$-Lsg. während verschiedener Stadien der Hydrolyse der letzteren die Leitfähigkeit in ganz verschiedener Weise beeinflußt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1275—77. [16/12. 1907*].) LÖB.

I. Bellucci u. P. de Cesaris, *Über die Roussinschen Salze.* V. Mitteilung. (Vgl. BELLUCCI u. CARNEVALI S. 213). Nachdem festgestellt war, daß den *Nitrosulfüren* der ersten Reihe die einfache allgemeine Formel $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$ zukommt, suchten Vff. noch zu ermitteln, ob vielleicht 1 oder 2 freie H in diesen Verbb. anzunehmen wären. Mehrmals umkrystallisiertes *Nitrosulfürkalium*, $Fe_4(NO)_7S_3K,H_2O$ wurde unter geigneten Bedingungen mit $KMnO_4$ titriert, wobei die der angenommenen Formel entsprechenden theoretischen Zahlen erhalten wurden. Schon frühere Verss. haben gezeigt, daß die Nitrosulfüre gegen energische Reduktionsmitlel (Hydrazin und Hydroxylamin) sehr beständig sind. Ebensowenig wurde eine sd. wss. Lsg. von $Fe_4(NO)_7S_3K,H_2O$ angegriffen, durch die etwa eine Stunde ein H_2S- oder SO_2-Strom durchgeleitet wurde, oder die mit Natriumhydrosulfit, Formalin oder dgl. behandelt wurde. Beim Erhitzen einer bestimmten Menge von $Fe_4(NO)_7S_3K,H_2O$ mit genügend kons. HCl in einer CO_2-Atmosphäre ging fast das ganze Nitrosulfür bereits nach 10 Minuten langem Kochen unter reichlicher H_2S-Entw. in Lsg. mit der charakteristischen Grünfärbung der Ferrosalze, die auf Zusatz von etwas HNO_3 die Gelbfärbung der Ferrisalze annahm. [Das *Nitrosulfür* der zweiten Reihe $Fe(NO)_2SK$ verhält sich analog.] Nur eine ganz geringe Menge (etwas über 1%) Schwefel ließ sich in dem so behandelten Nitrosulfür $Fe_4(NO)_7S_3K,H_2O$ (Gesamtgehalt an S 16,37%) nachweisen. Zum Vergleich wurden in derselben Weise die beiden *Sulfosalze* von SCHNEIDER (POGG. Ann. **136**. 460) Fe_2S_3,K_2S und $2FeS,K_2S$ behandelt, wobei das erstere noch $^1/_3$ des Gesamtschwefels aufwies, das letztere dagegen, vom FeS sich ableitend, nur eine ganz geringe Menge S enthielt. Die Nitrosulfüre dürften daher, entsprechend ihrer Beständigkeit gegen Reduktionsmittel und ihrer Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel, ihr Eisen, wenn auch nicht vollständig, so doch zum größten Teil im Ferrozustande enthalten. Die 3 S-Atome im Molekül $Fe_4(NO)_7S_3R'$ sind im Sulfürzustande enthalten, wahrscheinlich alle an Fe gebunden. Dafür spricht auch, daß aus diesen Nitrosulfüren Essigsäure im Gegensatz zur HCl (s. o.) keinen H_2S entwickelt. Die Nitrosulfüre der zweiten Reihe $[Fe(NO)_2SK]_2$, bei denen nach PAWEL u. K. A. HOFMANN die Base direkt an den Schwefel gebunden ist, geben dagegen mit Essigsäure reichliche H_2S-Entw., und ebenso verhalten sich auch zum Teil die beiden Sulfosalze Fe_2S_3,K_2S u. $2FeS,K_2S$. In einer Anmerkung weisen Vff. noch darauf hin, daß auch das *Bleiheptanitrosulfür* mit w. verd. HCl (1 : 5) in einer inerten Atmosphäre alles Blei in Lsg. gehen läßt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 740—45. 1/12. 1907. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

B. Szilard, *Über die kolloiden Hydroxyde des Thoriums, Zirkoniums und Uranyls.* (Cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 1145; C. **1907**. I. 613.) Vf. unterscheidet Kolloide ohne u. mit Elektrolyte. Zur Darst. des *kolloiden elektrolytfreien Thoriumhydrates* (Lsg. milchigt), und des *kolloiden elektrolytfreien Zirkoniumhydrats* (Lsg. weiß, milchigt, prächtig opalescierend) fällt man Th-, bezw. Zr-Salzlsgg. mit NH_3 im Überschuß (bei Th h.) und wäscht mehrere (3—6) Tage durch Dekantieren (zuletzt muß Nd. u. Fl. durch Zentrifugieren getrennt werden) mit CO_2-freiem Wasser, bis der Nd. sich als Kolloid löst, und NH_3 nicht mehr (Versetzen mit NaOH, Prüfung des Destillats mit NESSLERs Reagens) nachweisbar ist. Die kolloiden Lsgg.

sind sehr stabil, lassen sich gut filtrieren, werden durch Elektrolyte, durch die CO_2 der Luft gefällt. Nach Vf. ist das gefällte Hydrat von Anfang an kolloid und nur wegen des Elektrolytgehalts unl.

Die *elektrolythaltigen kolloiden Thoriumhydrate* (cf. ARTHUR MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2857; C. **1906**. II. 1387) zersetzen sich durch kleine Mengen Elektrolyte oder schwache SS. nicht, verändern sich weder durch Wärme, noch durch Licht, sind reversibel, d. h. lösen sich nach dem Eintrocknen wieder. — *Kolloides elektrolythaltiges Uranylhydrat*: Man setzt die Mischung einer Uranylacetatlsg. mit Ä. dem Licht aus, wäscht den ausfallenden veilchenblauen Körper auf dem Papierfilter, bis er gelblich geworden; die Suspension dieses Präparates fügt man zu einer h. verd. Uranylnitratlsg., solange sich das Hydrat leicht löst. Die (orangegelbe) Lsg. ist sehr stabil. Fügt man die Suspension im Überschuß zu, so koaguliert die Lsg., und der Nd. löst sich nicht mehr, weder durch Zusatz des Elektrolyten, noch durch Wärme. (Journ. de Chim. physique **5**. 488—94. 30/11. [März.] 1907. Paris.) GROSCHUFF.

B. Szilard, *Wirkung von Thoriumnitrat und Uranylnitrat auf Albumine* (siehe vorsteh. Ref.). Die Nitrate (und andere Salze) des Th u. Uranyls haben die Eigenschaft, nicht nur die Hydrate dieser Erden, sondern fast alle Körper, die mit W. ihr Volumen vermehren, zu peptonisieren.

Gibt man Eiweiß, durch Erwärmen koaguliert, gewaschen, mit h. W. zerrieben, in kleinen Portionen zu einer kochenden 2%igen Thorium- oder Uranylnitratlsg., so quillt nach anfänglicher Volumenverminderung das Albumin auf u. beginnt sich zu lösen, während die Lsg. schäumt. Fährt man fort, Albumin einzutragen, bis sich nichts mehr löst, und ersetzt man das verdampfende W. durch die Nitratlsg., statt durch W., so erhält man sehr kons. Albuminlsgg. Die Lsgg. (bei Th farblos, oft ein wenig opalescierend, bei Uranyl gelblich u. klar) schäumen beim Bewegen und enthalten das Albumin vermutlich als *Albumose* oder vielleicht als *Pepton*. Die mit Th bereitete Lsg. gibt weder die Rk. des Th, noch die des Albumins. Die Trockenrückstände sind amorph. Andere koagulierte Albumine (auch *Kreatin*) verhalten sich ähnlich. — Einige Arten von Bakterien und Schimmelpilzen wachsen in den mit Thoriumnitrat erhaltenen Lsgg. weiter. — Eine an Kolloid (organisch oder anorganisch) gesättigte Salzlsg. vermag andere Kolloide nicht mehr zu peptonisieren. (Journ. de Chim. physique **5**. 495—96. 30/11. [Juli.] 1907. Paris.) GROSCHUFF.

L. Marino, *Über die Existenz einer neuen Art von Dioxyden*. (I. Mitteilung.) Die vom Vf. mitgeteilten Vers. scheinen die Entwicklungen von LUTHER (LUTHER, SCHILOW, Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 810; LUTHER, RUTTER, Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 23; C. **1904**. I. 852; **1907**. II. 376) und die Beobachtungen von MANCHOT u. KRAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3512; C. **1906**. II. 1709) insoweit zu bestätigen, als sie die Existenz eines neuen Typus von Dioxyden erweisen.

1. **Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangandioxyd.** Die Vers. des Vf. zeigen, daß die von J. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3606; C. **1901**. II. 1328) gegebene Interpretation:

$$2MnO_2 + 3H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + 3H_2O + O;$$
$$Mn_2(SO_3)_3 = MnS_2O_6 + MnSO_3 + 3H_2O + O; \quad MnSO_3 + O = MnSO_4$$

nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, denn die Menge des gebildeten Manganosulfits ist minimal im Verhältnis zum Dithionat, und ebenso ist das Verhältnis Dithionat zu Sulfat nicht 1 : 1, so daß die B. der Schwefelsäure anderen Ursachen zugeschrieben werden muß. Das *Mangandithionat* ist als Hauptprod. der Rk. zu betrachten, d. h. MnO_2 und SO_2 addieren sich unter B. des Dithionats. — Beim Zusammenwirken von MnO_2, SO_2 und MnS_2O_6 beobachtet man folgendes:

1. MnO_2 wirkt nicht oxydierend auf das Dithionat; es bildet sich nach 20 Stdn. keine Spur H_2SO_4. 2. Ganz trockenes MnO_2 oxydiert SO_2 schnell; ist es feucht u. frisch dargestellt, so erfolgt die Oxydation augenblicklich. 3. Auf ein Gemisch von MnO_2 und MnS_2O_6 wirken schon Spuren von SO_2 unter B. von Sulfat ein. — Die sich abspielenden Rkk. sind also folgende:

$$1.\ MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6; \qquad 2.\ MnS_2O_6 + MnO_2 = MnSO_4.$$

Sie genügen vollständig den Bedingungen für Vorgänge chemischer Induktion (LUTHER, SCHILOW); der Aktor ist ein Oxydationsmittel (MnO_2), der Induktor (SO_2) und der Acceptor (MnS_2O_6) sind Reduktionsmittel, und erheblich beeinflußt wird das Mengenverhältnis $MnS_2O_6 : MnSO_4$ nur durch die Faktoren, die imstande sind, den Induktionsfaktor $\frac{n F MnS_2O_6}{n F SO_2}$ zu ändern.

2. Reaktion zwischen Bleidioxyd und schwefliger Säure. Ganz anders als MnO_2 reagiert PbO_2, nämlich unter B. von Sulfit ohne B. von Dithionat; die Rk. muß sich in den 3 Stufen abspielen:

$$I.\ PbO_2 + SO_2 = PbSO_3 + O; \qquad II.\ SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4;$$
$$III.\ PbSO_3 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2SO_3.$$

Es läßt sich experimentell beweisen, daß tatsächlich 1 Atom O frei wird, das SO_2 zu SO_3 oxydiert, indem man die Rk. bei Ggw. von Natrium- oder Ammoniumdisulfit ausführt. Infolge der Unlöslichkeit des $PbSO_3$ reagiert die sich bildende H_2SO_4 mit dem Disulfit unter B. von Na_2SO_4, resp. $(NH_4)_2SO_4$, u. man erhält Bleisulfit u. nur Spuren des Sulfats. Dadurch ist die Reihenfolge der verschiedenen Stufen der Rk. festgelegt. Die B. von Alkalidoppelsulfiten erscheint ausgeschlossen. *Bleisulfit* wird bei Ggw. von H_2SO_4 durch $KMnO_4$ quantitativ oxydiert.

3. Reaktionen zwischen den wahren Peroxyden und schwefliger Säure. Man kann die Reaktionsphasen bei *Bariumperoxydhydrat* (oder auch *Calciumperoxydhydrat*, $CaO_2 + 8H_2O$) folgendermaßen formulieren:

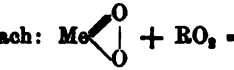
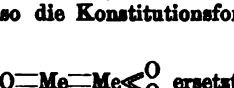
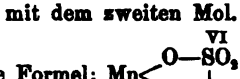
$$I.\ BaO_2 + H_2SO_3 = BaSO_3 + H_2O_2; \qquad II.\ SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4;$$
$$III.\ BaSO_3 + H_2O_2 = BaSO_4 + H_2O.$$

Der Vers. zeigt, daß den beiden O-Atomen die gleiche Funktion in bezug auf die Absättigung der Valenzen des elektropositiven Metalls zukommt, und daß sie gegenseitig miteinander verkettet sind, da sie mit einem Reduktionsmittel, wie der SO_2, in erster Phase gleichzeitig reagieren.

4. Reaktionen zwischen den Sesquioxyden des Eisens, Kobalts, Nickels und schwefliger Säure. Wenn man SO_2 auf die in W. suspendierten Sesquioxyde des Fe, Co oder Ni bis zur vollständigen Sättigung einwirken läßt, dann das Metall mit Barytwasser und den Überschuß des letzteren mit CO_2 ausfällt, so gibt die Lsg. nach dem Eindampfen eine gute Ausbeute von Bariumdithionat.

5. Betrachtungen über die Konstitution der Dioxyde und der Sulfite. Nach dem Verhalten zu SO_2 sind die O-Atome im PbO_2 in anderer Weise gebunden als im MnO_2. Beide geben mit HCl Verbb. einer höheren Form als MX_2, daher muß der O an das Metall mit mehr als 2 Valenzen gebunden sein. Bei der Reduktion mit SO_2 vermindern Mn wie Pb in demselben Maße ihre Valenz ($MX_4 \longrightarrow MX_2$), während der S der schwefligen S. während der Oxydation sechswertig bleibt. Der einzige wesentliche Unterschied ist der, im Falle des MnO_2 handelt es sich um eine Art von Kondensation, ohne daß O frei wird, während beim PbO_2 quantitativ ein Atom O entbunden wird. PbO_2 gibt mit SS. kein H_2O_2, entsprechend ist auch das Verhalten zu SO_2; denn in allen Fällen, in denen H_2O_2

gebildet wird, wie bei den wahren Peroxyden, ist das Endprod. der Rk. mit SO_3 Sulfat mit Spuren von Sulfit, nicht aber umgekehrt, wie es beim PbO_2 tatsächlich der Fall ist. Das scheint eine ganz allgemein gültige Regel, da sich selenige S. u. wahrscheinlich auch tellurige S. ebenso verhält. Aus *Bleidioxyd und SeO_2* erhält man nämlich Selenit + O, *Mangandioxyd* addiert einfach SeO_2 u. ergibt eine vom Manganoselenit verschiedene Verbindung.

Als Endresultat erhält man also für MnO_2 (*A*), PbO_2 (*B*) und BaO_2 (*C*) (gleicherweise für selenige Säure) (*A*) S_2O_6'', (*B*) SO_4'', (*C*) SO_4''. Bei (*A*) und (*B*) muß das Metall vierwertig sein, bei (*A*) müssen die beiden O-Atome mit allen ihren Valenzen an das Metall gebunden sein, da sie leicht eine additionelle Verb. geben, bei (*C*) müssen die beiden O-Atome untereinander in Verb. stehen, da sie H_2O_2 bilden; es kommen für (*B*) nur zwei neue Gruppierungen in Betracht: (B_1) ; oder: (B_2), wenn man den O als 2- oder 4-wertig annimmt. Die Leichtigkeit, mit der 1 Atom frei wird, würde mit einer verschiedenen Bindung der beiden O-Atome, also mit (B_1) im Einklang stehen; die Reduktion erfolgte dann unter Aufspaltung der labilen Bindungen nach:  . Daß das entstehende *Bleisulfit* tatsächlich asymmetrisch konstituiert ist, zeigt die *Einw.* äquimolekularer Mengen von *Dimethylsulfat;* beim Kochen in Ggw. von etwas A. bildet sich sowohl aus $PbSO_3$ aus PbO_2 + SO_2, wie auch aus dem durch doppelte Umsetzung gewonnenen Sulfit *Bleimethylsulfonat.* Weiter muß man annehmen, daß auch in den *Sesquioxyden von Fe, Co und Ni* und wahrscheinlich auch in den anderen Sesquioxyden eine Gruppe $>MeO_2$ präexistiert, die zur B. von Dithionsäure befähigt ist, daß also die Konstitutionsformel in derartigen Fällen durch eine andere  ersetzt werden muß. Für die *Konstitution der Dithionsäure* ergibt sich, wenn die schweflige S. unsymmetrische Struktur hat, und das Mangandithionat als Additionsprod. von 2 Mol. SO_2 mit 1 Mol. MnO_2 anzusehen ist, das Mangandithionat also durch eine Kette: , entsteht, in welcher das 2. O-Atom mit dem zweiten Mol. SO_2 reagiert hat, eine sich von sechswertigem S ableitende Formel:  . (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 233—45. 14/12. [19/7.] 1907. Florenz. Lab. di Chim. Farmac. del R. Ist. di Studi Superiori.) BLOCH.

Herbert N. Mc Coy und **W. H. Ross**, *Die spezifische Radioaktivität von Uranium.* Die Messungen Mc Coys (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 391; C. **1905**. I. 1456) werden unter Vermeidung einiger Fehlerquellen der früheren Versuche (namentlich auch unter Verwendung einer größeren Ionisationskammer) wiederholt. Als Einheit der Aktivität wird wie früher die einer Schicht von 0,025 g U_3O_8 pro ccm benutzt. Die spezifische Aktivität von Uranium in reinen Uraniumverbb. wird zu 796 bestimmt (früherer Wert 790); die spezifische Aktivität von Uranium in thoriumfreien Mineralien zu 3616 (früherer Wert 3280). Dabei wird für den Betrag von Emanation, der beim Pulvern der Mineralien spontan abgegeben wird, eine entsprechende experimentell ermittelte Korrektur angebracht. Für gleichen Uran-

gehalt sind also Uraniummineralien 4,54 mal so aktiv als reine Uraniumverbb. — Weitere Verss. zeigen, daß die Aktivität von *Radium* (ohne seine Prodd.) in Uranmineralien 0,53 der Aktivität der damit im Gleichgewicht befindlichen Uraniummenge beträgt. Daraus läßt sich berechnen, daß von der gesamten Aktivität eines Minerals 54% der Aktivität von *Emanation* + *Radium A* + *Radium B* + *Radium C* entsprechen, und diese Berechnung wird experimentell bestätigt.

Vff. bestimmen ferner den Maximalbereich der *α-Strahlen* von *Uranium* in Luft zu ungefähr 3,4 cm. Nach BOLTWOOD soll der Bereich proportional sein der Aktivität und daher, da der Bereich für Radium 3,50 cm ist, für Uranium 3,50/0,53 = 6,65 cm betragen. Die große Diskrepanz zwischen diesem und dem experimentell bestimmten Wert versuchen die Vff. zu erklären, indem sie annehmen, daß zwischen U und UX ein bisher unbekanntes *Element U'* von sehr kurzer Lebensdauer besteht, das *α*-Strahlen mit einem Bereich von 6,65 — 3,4 = 3,25 cm ausstrahlt.

Nach den obigen Messungen ist die Aktivität eines Uraniumminerals fast ausschließlich durch das darin enthaltene Radium und Uranium (und deren Prodd.) erklärt. Es kann also nur ein sehr kleiner Betrag dieser Aktivität dem *Aktinium* zu verdanken sein. Andererseits ist neuerdings nachgewiesen worden, daß das Radium aus Uranium nicht auf dem Weg über Aktinium entsteht. Um beide Tatsachen und das V. von Aktinium neben Uranium zu erklären, schlagen die Vff. die Hypothese vor, daß *Uranium X* zweierlei verschiedene Umwandlungen zu gleicher Zeit erleidet: die eine schnellere Desintegration führt zur Radiumreihe, die andere sehr viel langsamere zur Aktiniumreihe, so daß sich folgendes Schema ergeben würde:

$$U \longrightarrow U' \longrightarrow UX \begin{cases} \longrightarrow \text{(Ionium?)} - Ra - \text{etc.} \\ \longrightarrow \text{Aktinium} - \text{etc.} \end{cases}$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1698—1709. Dezember [12/10.] 1907. Chicago. Kent Chem. Lab.) BRILL.

Herbert N. Mc Coy u. **W. H. Ross**, *Die spezifische Radioaktivität von Thorium und die Änderung der Aktivität des Thoriums mit der chemischen Behandlung und mit der Zeit.* Indem von der gesamten Aktivität von Thoriummineralien die dem Uraniumgehalt derselben entsprechende Aktivität abgezogen wurde, haben die Vff. früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **21**. 433; C. **1906**. II. 214) die spezifische Aktivität des *Thoriums* pro g in Mineralien zu 953 bestimmt. Als Einheit diente dabei eine dicke Schicht von U_3O_8 (cf. auch vorst. Ref.). Diese Messungen werden nunmehr wiederholt, indem einige Fehlerquellen vermieden werden und namentlich dafür gesorgt wird, daß die Distanz zwischen dem Präparat und der Elektrode 8,5 cm, also größer als die Bereiche aller *α*-Strahlen ist. Der neue Wert ist 1009. Die früher beschriebene Abnahme der Aktivität von Thoriumpräparaten mit der Zeit ist durch die seither erfolgte Entdeckung des *Mesothoriums* durch HAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1462; C. **1907**. I. 1389) erklärt worden. Offenbar wird das Mesothorium durch chemische Behandlung leicht vom Thorium abgeschieden, und das verbleibende Radiothorium zerfällt mit der Zeit, so daß die Aktivität des verbleibenden Präparats abnimmt. Ist (etwa bei der Darst. von Thoriumoxyd aus Mineralien) alles Mesothorium abgetrennt worden, so wird der Abfall der Aktivität des schließlichen Thoriumoxydpräparats nur bis zu einem genau definierten Minimum erfolgen. Aus diesem Minimum läßt sich, wenn die Zerfallsperiode des Radiothoriums mit BLANC zu 737 Tagen angenommen wird, und wenn ferner die Aktivität des Thoriums und die seiner Prodd. bekannt ist, die Lebensdauer des Mesothoriums berechnen. Nach neueren Messungen ist die spezifische Aktivität von

Thoriumdioxyd allein 105, die der Prodd. desselben allein 837. Man erhält so für die mittlere Lebensdauer des Mesothoriums 5,5 Jahre.

Zahlreiche Verss. der Vff., das *Radiothorium* durch fortgesetzte fraktionierte Fällungen mit Oxalsäure, Natriumthiosulfat, Kaliumchromat, Bariumoxalat oder Ammoniak vom Thorium zu trennen, bleiben vollkommen erfolglos, so daß sie annehmen, daß es durch rein chemische Methoden direkt gar nicht möglich ist, diese beiden Elemente zu trennen, und daß die Darst. von Radiothorium aus Thorianit durch RAMSAY u. HAHN nur dadurch indirekt gelungen ist, daß diese Forscher das Mesothorium, das bei seinem Zerfall spontan Radiothorium bildet, quantitativ von Thorium abgetrennt haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1709—18. Dez. [12/10.] 1907. Chicago. Kent. Chem. Lab.) BRILL.

Martin Kofler, *Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Radiumemanation in Lösungen und Gemischen.* KW-stoffe haben für Ra-Emanation einen abnorm hohen Absorptionskoeffizienten, der bei Zimmertemperatur mit steigender Temperatur weit langsamer absinkt als für W. Der Vf. arbeitet nach einer Methode von R. HOFMANN (Physikal. Ztschr. **6**. 337; C. **1905**. II. 8) mit einem Zweikugelapp. Untersucht werden Lsgg. von *Bleinitrat, Sublimat, Silbernitrat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Kaliumpermanganat, Eisensulfat, Chlornatrium und Salmiak*, bei 18° meist in mehreren Konzentrationen, an deren Stelle nur die D.D. angegeben werden. Der Absorptionskoeffizient sinkt mit steigender Konzentration. Möglicherweise sind die Absorptionskoeffizienten äquivalenter Lsgg. verschiedener Salze einander gleich. Für dest. W. von 18° wird α zu 0,270 gefunden. Auch für *Rohrzuckerlsgg.* nimmt der Absorptionskoeffizient mit steigendem Gehalt ab. Für *Alkoholwassergemische* werden zahlreiche Konzentrationen untersucht. Mit steigendem Gehalt an Alkohol wächst die Absorption. Meerwasser von 18° hat einen Absorptionskoeffizienten von 0,165. (Physikal. Ztschr. **9**. 6—8. [17/11.] 1907. 1/1. 1908. Innsbruck. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Marckwald u. **B. Keetman**, *Notiz über das Ionium.* Vff. stießen bei ihren Unterss. über das Mengenverhältnis von Radium und Aktinium in den Uranerzen auf einen radioaktiven Bestandteil dieser Erze, der offenbar mit dem von BOLTWOOD (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4.] **24**. 370; C. **1907**. II. 1592) und von HAHN aufgefundenen Stoffe identisch ist. — Wenn man *Uranerze* in HNO_3 löst, die Nitrate in Sulfate verwandelt u. von den unl. Sulfaten abfiltriert, so fällt aus der Lsg. durch HF ein sehr stark aktiver Nd. (hauptsächlich Fluoride der Cer- u. Yttererden u. des Thoriums). Bringt man denselben durch H_2SO_4 in Lsg., so läßt sich durch Oxalsäure mit dem Thoriumoxalat fast die gesamte Aktivität abscheiden. Der Nd. zeigt die charakteristische Eigenschaft des *Ioniums*, daß seine α-Strahlung viel leichter absorbierbar ist, als die des Poloniums; ein Al-Blättchen von ca. 0,007 mm absorbiert mehr als $^2/_3$ (bei Polonium nur $^1/_2$). — Die ionisierende Wrkg. im Vergleich zu derjenigen des aus der gleichen Erzmenge abgeschiedenen Radiums, ist etwa 7 : 10; nach BOLTWOOD 8 : 10. — Eine Emanation gibt der Körper nicht ab. Die Trennung vom Thorium ist bisher nicht gelungen. — Bei der Unters. des *Autunits* (Calciumuranphosphat) zeigte sich, daß dieses Mineral (10 g) frei von Pb ist. Diese Beobachtung ist von Bedeutung, weil man ja Pb als Endprodukt der radioaktiven Umwandlung des Urans vermutet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 49—50. 18/1. 1908. [23/12. 1907.] Berlin. Physik.- chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Prafulla Chandra Rây, *Die Doppelnitrite des Quecksilbers und der Alkalimetalle.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1907**. II. 1394.) Es ist bereits früher (Journ. Chem. Soc. London **81**. 645; C. **1902**. II. 100) gezeigt worden, daß die

Umwandlung von Mercuronitrit in Mercurinitrit durch W. in Ggw. von Alkalinitriten eine vollständige ist. Arbeitet man so, daß man ein Gemisch von Mercuronitrit u. Alkalinitrit mit möglichst wenig W. zu einer Paste anreibt, dann allmählich mehr W. hinzufügt und schließlich filtriert, so erhält man beim Eindunsten des Filtrates krystallisierende *Mercurialkalinitrite*, von denen bereits einige bekannt sind (vgl. ROSENHEIM, OPPENHEIM, Ztschr. f. anorg. Ch. **28**. 171; C. **1901**. II. 1039). Es wurden folgende Salze erhalten: $Hg(NO_2)_2 + 2KNO_2$, $Hg(NO_2)_2 + 3KNO_2 + H_2O$, $Hg(NO_2)_2 + 1^1/_2 NaNO_2$, $Hg(NO_2)_2 + 2NaNO_2 + 2H_2O$, $Hg(NO_2)_2 + 4LiNO_2 + 4H_2O$, $Hg(NO_2)_2 + LiNO_2 + H_2O$. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 2031—33. Dez. 1907. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Prafulla Chandra Rây, *Basische Silbermercuromercurinitrate und die isomorphe Ersetzung des einwertigen Quecksilbers durch Silber.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1907**. II. 1394.) Die *basischen Silbermercuromercurinitrate* werden auch beim Zusammenreiben von Mercuronitrit und Silbernitrit in Ggw. von W. erhalten (vgl. vorst. Ref.). Der sprunghafte Wechsel in den Zuss. der einzelnen Fraktionen entspricht völlig dem Verhalten der Magnesiumkupfersulfate. Die hier beobachtete Isomorphie zwischen Silber- und Mercuroverb. weist auf die nahe Verwandtschaft zwischen Cupro-, Silber- und Mercuroverbb., während das Gold den beiden ersteren nur entfernt ähnlich ist. Man sollte daher im periodischen System das Gold in der ersten Gruppe durch das einwertige Quecksilber ersetzen und es selbst hinter das Platin stellen. Es ist bemerkenswert, daß die untersuchten Salze basisch und wasserhaltig sind, was dafür spricht, daß das Quecksilber und nicht das Silber den bestimmenden Einfluß auf die Eigenschaften der Salze ausübt. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 2033—37. Dezember 1907. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Paul Speier, *Über das metallische Cadmium.* Vf. gibt eine kurze Übersicht über Vork., Gewinnung, Eigenschaften, Legierungen, Anwendungen, Best., Produktion und Preis von Cadmiummetall. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55** 581—83. 30/11. 1907. Breslau.) BUSCH.

F. F. Fitzgerald, *Kaliumammonostannat.* Entsprechend wie das NH_3-Analogon des Kaliumzinkats (vgl. FITZGERALD, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 657; C. **1907**. II. 521), kann *Kaliumammonostannat* durch Einw. von überschüssigem Kaliumamid auf eine Lsg. von absolut wasserfreiem SnJ_4 in fl. NH_3 erhalten werden. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $SnJ_4 + 6KNH_2 = Sn(NK)_2 \cdot 4NH_3 + 4KJ$.

Kaliumammonostannat, $Sn(NK)_2 \cdot 4NH_3 = (NH_2)_2 : Sn : (NHK)_2 \cdot 2NH_3$ oder $(KHN)_2 : Sn : (NHNH_4)_2$ oder $Sn(NH_2)_4 \cdot 2KNH_2$, ist in fl. NH_3 wl., löst sich aber in einer Lsg. von NH_4J in fl. NH_3. In wss. HCl löst es sich leicht unter starker Wärmeentw. Es ist nicht explosiv, zers. sich aber beim Erhitzen an der Luft energisch unter Flammenerscheinung. Beim Erhitzen im Vakuum bleibt es bis 60° unverändert, oberhalb dieser Temperatur beginnt es, NH_3 abzuspalten. Wird es im Vakuum auf höchstens 145° erhitzt, bis kein NH_3 mehr entweicht, so werden 3 Mol. NH_3 abgespalten, und es hinterbleibt als ziegelrotes Pulver die *Verb.* $Sn(NK)_2 \cdot NH_3$ oder $HN : Sn : (NHK)_2$. Diese spaltet beim Erhitzen im Vakuum auf 175° noch $^1/_2$ Mol. NH_3 ab, bleibt aber dann unverändert. Auch durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuum auf 316° konnte die Verb. nicht in das NH_3-freie Salz übergeführt werden. Bringt man in eine Röhre, die das ziegelrote Pulver enthält, W. hinein, doch so, daß es das Pulver nicht direkt berührt, so entsteht eine weiße, in wss. HCl vollkommen l. Masse. Das Kaliumammonostannat wird demnach durch die Wasserdämpfe entsprechend der Gleichung:

$$Sn(NK)_2 + 6H_2O = Sn(OH)_4 + 2KOH + 2NH_3$$

zers. Kommt dagegen fl. W. mit der roten Substanz direkt in Berührung, so wird in lebhafter Rk. ein Metallspiegel gebildet u. Gas entwickelt. Ein Teil des Salzes wird demnach bei der Einw. von fl. W. entsprechend der Gleichung:

$$Sn(NK)_2 + 2H_2O = Sn + N_2 + H_2 + 2KOH$$

zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1693—98. Dez. [Sommer] 1907. California. Stanford Univ.) ALEXANDER.

Heinrich Biltz u. **Ludwig Gonder**, *Über das Niobsulfid.* (1. Mitteilung.) Niobsulfid, aus H_2S und Niobchloriddampf oder aus Nioboxyd mit CS_2-Dampf für sich oder verd. mit H, H_2S oder CO_2 hergestellt, gab ROSE Werte von 61,4—65,3, im Mittel 63,3% Nb u. 30,6—30,8% S. In neuerer Zeit hat sich die Formel Nb_2OS_3 eingebürgert; dagegen spricht, daß das Sulfid nicht nur aus Nioboxyd u. Nioboxychlorid sich bildet, sondern auch aus dem O-freien gelben Niobpentachlorid, hiernach also O-frei sein muß. Die Vff. haben nun die ROSEsche Arbeit mit reinsten Niobpräparaten nachgeprüft. Zur Darst. von Nioboxyd diente rohes Natriumniobat, wie es bei der technischen Tantalgewinnung durch Ausfällen der Ablaugen mit Na_2CO_3 erhalten wird; es enthielt etwa 46% Nb_2O_5, 36% Na_2O, 10% Fe_2O_3, Spuren Wolframsäure, etwas Tantaloxyd u. mehrere Prozente W. Aus ihm wurde in drei Etappen *reines Nioboxyd* gewonnen. Zunächst wurde alles Fe, Na u. W durch Schmelzen mit $KHSO_4$ und H_2SO_4 entfernt, die so gewonnene Niobsäure wurde nach der Marignacmethode mittels reines HF von den Tantalbeimengungen getrennt u. reine Niobsäure schließlich durch Abrauchen des Kaliumnioboxyfluorids mit kons. H_2SO_4, Verschmelzen mit $KHSO_4$, Verkochen der Schmelze mit viel W. und oftmaliges Auswaschen unter Dekantieren mit h., HCl-haltigem W. gewonnen. Zur Befreiung von adsorbierter H_2SO_4 wurde sie im Verbrennungsofen geglüht, ein NH_3-Strom darüber geleitet u. die in geringer Menge gebildeten Reduktionsprodd. durch kurzes Überleiten von O oxydiert. Zur Überführung in tiefschwarzes *Niobsulfid* wurde Nb_2O_5 im Verbrennungsofen auf hellste Rotglut erhitzt und trockener H_2S darüber geleitet, der in einer CS_2 enthaltenden Waschflasche (die in lauwarmem W. stand) mit CS_2 beladen war. Zur Niob-Best. wurde im Tiegel abgeröstet, zur S-Best. in einer Ente oder im Porzellanschiffchen im O-Strome geröstet, die Röstprodd. in Bromsalzsäure oxydiert. Als die Probe rein weiß geworden war, wurde unter Erhitzen NH_3 darüber geleitet, wobei die adsorbierte H_2SO_4 überging, zuletzt wurde im O-Strom weiß gebrannt. Die Werte für S waren im Mittel 37,1%, die sich mit denen für Nb zu 99,1—99,5% ergänzten. Die Präparate bestehen daher nur aus Nb u. S u. enthalten keine wesentlichen Mengen O. Der Befund wurde erhärtet durch vorsichtiges Chlorieren des Sulfides mit O-freiem Cl; dabei wurde rein gelbes, von weißem Oxychlorid freies, leicht flüchtiges $NbCl_5$ erhalten.

Eine annehmbare Formel für Niobsulfid läßt sich aus diesen neueren Analysen ebensowenig berechnen wie aus den älteren. Wahrscheinlich ist reines Niobsulfid überhaupt noch nicht hergestellt. Die bis jetzt gewonnenen Präparate sind als Gemische von einem noch unbekannten Niobsulfide, etwa NbS_2 oder Nb_3S_4, mit Nb oder einem niedrigeren Sulfide aufzufassen. Auf jeden Fall ist die Formel des *Nioboxysulfids* aus der Literatur zu streichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4963 bis 4972. 28/12. [4/12.] 1907. Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Organische Chemie.

E. Paternò, *Über den Ursprung der Stereochemie.* In einem Aufsatz über die „Probleme der organischen Chemie" (Rivista die Scienza S. 46) hat CIAMICIAN LE BEL und VAN'T HOFF genannt als diejenigen, die zuerst, unabhängig voneinander, 1874 die Idee von der räumlichen Verteilung der 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms ausgesprochen haben. Demgegenüber betont Vf., daß er bereits 1869 in einer Arbeit über die Einw. von PCl_5 auf Chloral (Giornale di Scienze Naturali ed Economiche **5**. 47) zur Erklärung der Isomerieverhältnisse eine *tetraedrische Gruppierung der Kohlenstoffvalenzen* empfohlen hat. Vf. hat bereits schon wiederholt auf diese Stelle in seiner Arbeit hingewiesen (vgl. Vf. und PERATONER, Gaz. chim ital. **19**. 580, Vf., Gaz. chim. ital. **23**. I. 35, sowie kürzlich in der Sitzung der Società Chimica di Roma vom 23. Dezember 1906), auch haben BEBJEDKA in seinem „historischen Rückblick auf die Entwicklung der Stereochemie" (Odessa, 1893), BISCHOFF in seinem „Handbuch der Stereochemie" (S. 16), sowie VAN'T HOFF selbst (vgl. z. B. die von MEYERHOFFER besorgte Neuausgabe von Dix années dans l'histoire d'une théorie, Paris 1892, S. 3) anerkannt, daß die Idee der Erklärung der Isomerie im Raume mittels eines tetraedrischen Kohlenstoffatoms vom Vf. zuerst ausgesprochen worden sei. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 717—19. 1/12. 1907.)
ROTH-Cöthen.

Robert Tabor Lattey, *Flüssiges Triäthylamin.* Der Vergleich der Dampfdrucke und kritischen Konstanten des *Triäthylamins* mit denen des Hexans, Alkohols und W. führt zur Annahme, daß das Amin eine unimolekulare Fl. ist, die durch die Best. des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung bestätigt wird. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 243. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1971—73. Dezember 1907. Oxford. Trinity College.) FRANZ.

Robert Tabor Lattey, *Die Dampfdrucke von Triäthylamin, 2,4,6-Trimethylpyridin und ihrer Mischungen mit Wasser.* (Vgl. MARSHALL, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1350; C. **1906**. II. 1635.) Die *Gesamtdruckkurven der Mischungen von Triäthylamin oder 2,4,6-Trimethylpyridin mit Wasser* zeigen die nach der Theorie zu erwartenden Formen. Hieraus können die Partialdruckkurven nach der Gleichung von DUHEM-MARGULES berechnet werden. Beide Kurven zeigen ein Maximum, wenn die Zuss. des Dampfes und der Fl. gleich sind. Bei Temperaturen beschränkter Mischbarkeit der Komponenten beobachtet man Anzeichen eines zweiten Maximums auf der Seite des „unrealen" Teiles der Kurven. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 243. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1959—71. Dezember 1907. Oxford. Trinity College.) FRANZ.

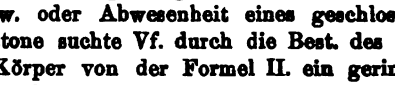
Louis Henry, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Allylamin.* $NaNO_2$ reagiert auf eine wss., in Ggw. von Methylorange sauer reagierende Lsg. von Allylaminchlorhydrat völlig normal unter ausschließlicher B. von Allylalkohol. Eine Umlagerung nach Art des Propylamins in den ungesättigten Alkohol $CH_2:COH\cdot CH_3$, bezw. in Aceton findet also nicht statt. Trimethylenamin liefert nach KISHNER (C. **1905**. I. 1703) bei der gleichen Behandlung nicht den korrespondierenden Alkohol, sondern Allylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1247 bis 1249. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

William Jackson Pope und **Charles Stanley Gibson**, *Die Alkylverbindungen des Goldes.* (Vgl. POPE, PEACHEY, Proceedings Chem. Soc. **19**. 290; **23**. 86;

C. **1904**. I. 353; **1907**. II. 30.) *Diäthylgoldbromid*, $(C_2H_5)_2AuBr$, entsteht beim langsamen Zusatz von Äthylmagnesiumbromid (aus 5 g Magnesium) in 200 ccm Ä. zu einer Lsg. von 22 g Goldbromid in 150 ccm Ä. unter guter Kühlung und dauerndem Umrühren; man fügt dann Eis hinzu, läßt die Zimmertemperatur erreichen, macht essigsauer und extrahiert mit PAe.; aus dem PAe. krystallisieren farblose Nadeln, F. 58° (unter geringer Zers.), ll. in Bzl., PAe., Chlf., Ä., wl. in A., unl. in W.; ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; zerfällt bei ca. 70° explosionsartig; wird in Berührung mit W. durch Licht zers., ebenso scheidet sich Gold beim Erwärmen von Lsgg. ab, so daß es nur aus leichtflüchtigen Mitteln krystallisiert werden kann. — *Monoäthylgolddibromid*, $C_2H_5AuBr_2$, entsteht aus molekularen Mengen Diäthylgoldbromid und Brom in Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur; rubinrote Prismen, wl. in organischen Mitteln und w. W., zers. sich beim Erhitzen allmählich, ohne zu schm. — Diäthylgoldbromid löst sich beim vorsichtigen Erwärmen mit verd. wss. NH_3; aus dieser Lsg. scheidet sich beim Eindunsten *Aminodiäthylgoldbromid*, $(C_2H_5)_2AuBr,NH_3$, aus, farblose Nadeln aus Bzl., welche sich bei ca. 60° zers., l. in Bzl., Aceton, Chlf., verd. NH_3, verd. HCl. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 245. 16/11. 295. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2061 bis 2066. Dezember 1907. Manchester. Victoria-Univ. Municipal School of Techn.)

Franz.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organometallverbindungen des Zinks. Konstitution der β-acetoxylierten Ketone.* Die Konstitution der durch Kondensation der β-acetoxylierten Fettsäurechloride mit den gemischten Organozinkverbb. entstehenden β-acetoxylierten Ketone (Blaise u. Maire, C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 73; C. **1907**. II. 891) war deshalb unsicher, weil diese Ketone mit Semicarbazid und den Phenylhydrazinen keine krystallinischen Derivate bilden, sondern nur mit Nitroprussidnatrium in Ggw. einer Spur KOH eine rotgelbe Färbung geben. Theoretisch können diese β-acetoxylierten Ketone eine der beiden folgenden Formeln:

I. $R\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot R'$ II. 

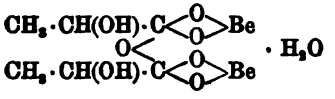
besitzen. Beide Formeln erklären die B. von ungesättigten Ketonen durch Einw. von Alkalien. Den Nachweis der Ggw. oder Abwesenheit eines geschlossenen Ringes im Mol. dieser acetoxylierten Ketone suchte Vf. durch die Best. des Molekularvolumens zu erbringen, da ein Körper von der Formel II. ein geringeres Molekularvolumen besitzen muß, als ein solcher von der Formel I. Zunächst verglich Vf. die durch einen Oxyd- oder Lactonringschluß bewirkte Verringerung des Molekularvolumens, wobei er die Bestst. in verd.-alkoh. Lsg. (1 Vol. 96%ig. A., 3 Vol. W.), Covolumen = 12,4, ausführte. Es ergab sich, daß bei den acetoxylierten Ketonen die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Wert eine derartige war, wie sie bei den normalen Körpern mit offener Kette beobachtet wird, daß also die acetoxylierten Ketone die Formel I. besitzen müssen. Im übrigen geben die korrespondierenden freien Ketonalkohole alle für die Ketongruppe charakteristischen Derivate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1285—87. [16/12.* 1907.])

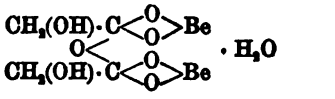
Düsterbehn.

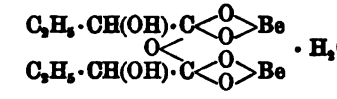
B. Glassmann, *Zur Konstitution der fettsauren Salze des Berylliums; über einige neue Berylliumorthosalze und über Salze organischer Orthosäuren anderer Elemente.* (Experimentelles in Gemeinschaft mit **A. Novicky**.) Die vom Vf. (Chem.-Ztg. **1907**. 1; C. **1907**. I. 707) vertretene Auffassung der fettsauren Salze des Be als Salze von kondensierten Orthofettsäuren wird gestützt durch die Beobachtung, daß das Be-Acetat, Be_4Ac_6O, durch Acetanhydrid in das normale Salz $(CH_3\cdot$

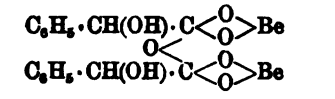
$COO)_2Be$ übergeführt wird. Das gleiche Verhalten zeigen die organischen Analoga dieser Salze, die Orthofettsäureester, welche durch Einw. von Acetanhydrid (oder Borsäureanhydrid) in Metasäureester übergehen. — Die weitere Unters. ergab, daß das Be nicht nur Salze vom Typus Be_4Ac_6O zu bilden vermag, sondern daß es mit Oxysäuren und mit einigen Halogenfettsäuren Salze von der Zus. Be_2Ac_2O gibt, welche sich also von 2 Mol. kondensierter Orthofettsäuren ableiten. Als Salze von kondensierten und unkondensierten Orthosäuren sind ferner eine große Zahl von bekannten Salzen anderer amphigener Elemente zu betrachten auf Grund ihrer B., ihres physikalischen und chemischen Verhaltens und besonders wegen ihrer Fähigkeit, aus sauren Lagg. zu krystallisieren.

Die folgenden Verbb. erhält man durch Neutralisation der wss. Säurelsgg. mit Be-Carbonat und Konzentration im Vakuum über H_2SO_4. Die Salze sind sämtlich unl. in Bzl. und Chlf. — *Berylliumlactat* (I.), krystallinisch; ll. in W. — *Berylliumglykolat* (II.), krystallinisch; l. in W. — *Berylliumtrichloracetat*, glasige M., ll. in W. — *Berylliumäthylglykolat* (III.) krystallinisch; l. in W. — Gleiche Eigenschaften besitzt *Berylliumphenylglykolat* (IV.). — *Berylliumsalicylat* (V.), krystallinisch; swl.

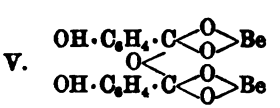
I. 

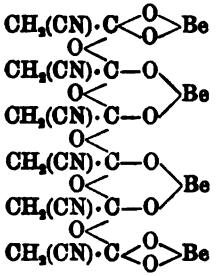
II. 

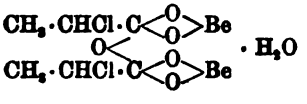
III. 

IV. 

in W. — *Berylliumchloropropionat* (VI.), krystallinisch; l. in W. — *Stannoacetat*, $Sn_2(CH_3 \cdot COO)_2O$, durch Lösen von Zinnoxydul ($SnCl_2$ mit K_2CO_3 gefällt) in Eg. u. Konzentrieren bis zur Krystallisation; ist fast unzers. flüchtig. Das Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem Stannoacetat von COLONNA. — Die folgenden Be-Salze besitzen die empirische Formel Be_4Ac_6O, sind aber, im Gegensatz zu dem analog konstituierten Be-Acetat, nicht flüchtig, ll. in W. u. unl. in Bzl. u. Chlf. — *Berylliumcyanacetat* (VII.), glasige M. — *Berylliumdichloracetat*, $Be_4(CHCl_2 \cdot COO)_6O$,

V. 

VII. 

VI. 

krystallinisch. — *Berylliummonobromacetat*, $Be_4(CH_2Br \cdot COO)_6O$; krystallinisch. — *Berylliummonochloracetat*, $Be_4(CH_2Cl \cdot COO)_6O$, krystallinisch. — *Berylliummonobrompropionat*, $Be_4(CH_3 \cdot CHBr \cdot COO)_6O$, krystallinisch.

Von bekannten Verbb. sind ferner als Orthosalze zu betrachten: Bismuthylacetat, $BiO(CH_3 \cdot COO)$ (Salz einer dreibasischen Monoorthocarbonsäure). — Zirkonyltartrat, $ZrO(C_4H_4O_6)$, und Zirkonyloxalat, $ZrO(C_2O_4)$ (Salze vierbasischer Monoorthocarbonsäuren). — Zirkonylacetat, $Zr(CH_3 \cdot COO)_2O$ (Salz einer vierbasischen Diorthosäure). — Zirkonylkaliumtartrat, $ZrO(C_4H_4O_6K)_2$; Thoriumkaliumtartrat, $ThO(C_4H_4O_6K)_2$, u. Uranylacetat (Salze sechsbasischer Orthosäuren). — Be_4Ac_6O; Be_4Ac_2O; Zr_2Ac_2O;

Zr_2Ac_2O; Brechweinstein; $2[C_4H_4(NH_4)(AsO)O_6]$ sind Salze achtbasischer kondensierter Orthosäuren. — Salze sechsbasischer Orthosäuren, entstanden durch Kondensation von 4 Mol. Monoorthocarbonsäuren, sind Al-Acetat und -Propionat, $Al_2Ac_4O + xH_2O$; Chrompropionat, Cr_2Ac_4O. — Kondensierte Orthosäuren: Titanäpfelsäure, $2TiO_2 \cdot C_4H_6O_5 \cdot 6H_2O$; Kieselessigsäureanhydrid, $SiO_4(C_2H_2O)_4$; Zirkoniumoxalsäure, $ZrC_6H_4O_{18}$. — Salz einer zehnbasischen Orthosäure ist Ammoniumberyliumtartrat, $(NH_4)_2O \cdot 4BeO \cdot 2C_4H_4O_5 \cdot 8H_2O$. Auch $R_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_2O_3 + xH_2O$; $R_2O \cdot BeO \cdot 2C_2O_3$ u. $2BeO \cdot 3C_2O_3 + 6H_2O$ sind als Salze von kondensierten Orthosäuren aufzufassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 33—38. 18/1. 1908. [23/11. 1907.] Odessa. Chem.-techn. Lab. der Univ.) JOST.

W. H. Emerson, *Die Löslichkeit der Stearinsäure in Äthylalkohol bei 0°*. KREIS u. HAFNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **6**. 22; C. **1903**. I. 540) fanden, daß die Löslichkeit, sowohl der *Stearinsäure*, als auch der Palmitinsäure in Äthylalkohol bei 0° geringer ist, als HEHNER u. MITCHELL (The Analyst **21**. 316; C. **97**. I. 339) angegeben haben, u. daß kleine Mengen Stearinsäure, unter 0,1 g, übersättigte Lsgg. bilden, aus denen die Stearinsäure nicht zur Abscheidung gebracht werden kann. Nach Verss. des Vf. werden auch bei Ggw. noch größerer Mengen Stearinsäure übersättigte Lsgg. gebildet. Doch kann die Löslichkeit für die Anwendung der HEHNER-MITCHELLschen Methode als praktisch konstant angesehen werden, wenn ca. 0,7 g Stearinsäure bei Anwendung von 100 ccm 94—95%ig. A. und ca. 0,5 g bei Anwendung von 50 ccm A. zugegen sind. Die Mengen Stearinsäure, die sich unter dieser Voraussetzung in 100 ccm A. bei 0° lösen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

D. des Alkohols bei 0°	Annähernde Stärke des Alkohols in Volumenprozenten	In 100 ccm bei 0° gelöste Menge g
0,826 50	95,7	0,1246
0,827 15	95,5	0,1223
0,828 71	95,1	0,1139
0,831 26	94,5	0,1035
0,831 83	94,3	0,0996

Die D.D. wurden unter der Annahme auf 0° reduziert, daß die Veränderung 0,00088 für 1° beträgt. Die Löslichkeit wurde durch Verdampfen des A. u. Wägen des Rückstandes bestimmt. Da hierbei eine geringe Erhöhung des Gewichtes der Säure (durch Esterbildung?) eintritt, so sind die angegebenen Werte etwas zu hoch. Dieser Fehler ist aber für die HEHNER-MITCHELLsche Methode von geringer Bedeutung, da die Best. durch andere Fehlerquellen weit stärker (wahrscheinlich um ca. 1%) beeinflußt wird. Nach HEHNER u. MITCHELL lösen 100 ccm 94,4%ig. A. 0,15 g, nach KREIS u. HAFNER 100 ccm 95%ig. A. 0,1249 g Stearinsäure, während sich aus obiger Tabelle 0,1123 g, also ca. 10% weniger, berechnen.

Aus den Verss. des Vf. ergibt sich, daß es für die genaue Best. kleiner Mengen Stearinsäure erforderlich ist, eine gewogene Menge reiner Stearinsäure hinzuzufügen, die genügt, um das Gesamtgewicht auf ca. 0,7 g für 100 ccm A. oder auf 0,5 g für 50 ccm A. zu bringen. Die „gesättigte" Lsg. kann in der Weise auf Übersättigung geprüft werden, daß man einen Teil der Lsg. verdampft u. das Gewicht des Rückstandes mit den in der Tabelle angegebenen Werten vergleicht, vorausgesetzt, daß die S. so behandelt worden ist, daß die Einw. von A. vermieden worden ist. Die Einw., welche A. auf die S. ausübt, muß auch bei Gemischen berücksichtigt werden, die aus alkoh. Lsgg. erhalten worden sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1750 bis 1756. Dez. 1907. Atlanta, Ga. School of Technology.) ALEXANDER.

Wilhelm Traube, *Über die Reduktion des Oxalesters.* In früheren Arbeiten von LÖBIG, DEBUS u. EGHIS sind bei der Reduktion des Oxalesters mit Natriumamalgam Desoxalester, Traubensäure u. hauptsächlich Glykolsäure erhalten worden. Vf. hat neuerdings die Einw. von Natriumamalgam auf alkohol. Lsgg. des Oxalesters untersucht. Bei Anwendung von 2 Atomgew. Na in Form von 3%ig. Amalgam auf 1 Mol. Oxalester resultiert eine braungelbe Fl., aus der sich keine Na-Verbb. ausgeschieden haben; die Reduktionsprodd. sind also als Ester oder Na-Verbb. dieser vorhanden. Um eine Verseifung derselben zu verhindern, wurde das Prod. nicht mit W. behandelt, sondern das Na aus der Lsg. mit alkohol. HCl ausgefällt und die Lsg. fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des A. und der überschüssigen HCl erhält man einen geringen Vorlauf; die zwischen 170 und 220° übergehende Hauptfraktion enthält neben etwas unverändertem Oxalester den bereits früher dargestellten *Diäthylglyoxylsäureester*, $HC(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$, und den von ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3614) beschriebenen *Oxomalonester*, $CO(COOC_2H_5)_2$. Zur Trennung behandelt man das Gemisch mit h. Barytwasser, wobei nur diäthylglyoxylsaures Ba in Lsg. bleibt. Aus dieser erhält man, wenn das überschüssige $Ba(OH)_2$ mit CO_2 ausgefällt, die Lsg. eingedampft, mit A. aufgenommen, HCl eingeleitet und verdampft wird, den bei 199° sd. Ester, aus dem nach dem Vermischen mit alkohol. Ammoniak und Verdampfen das früher von PINNER u. KLEIN dargestellte Amid der Diäthylglykolsäure, F. 81—82°, resultiert. Das Gemenge der in W. unl. Ba-Salze wurde in absol. A. suspendiert u. die Fl. mit HCl gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des $BaCl_2$ und Verdampfen bleibt *Mesoxalester* mit wenig Oxalester zurück. Beim Fraktionieren zerfällt der Mesoxalester, wie ANSCHÜTZ zeigte, in W. und gelben Oxomalonester, der sich an der Luft wieder unter Bindung von W. in den farblosen Dioxymalonsäureester (F. 57°) verwandelt. Aus 100 g Oxalester entstehen ca. 9—10 g Mesoxalsäureverbb. Löst man das Gemisch des oxalsauren und mesoxalsauren Ba in verd. HCl u. setzt salzsaures Phenylhydrazin zu, so scheidet sich das bekannte Phenylhydrazon der Mesoxalsäure, F. 156°, aus.

Wird der nach dem Abdestillieren der drei Ester bleibende Rückstand unter vermindertem Druck weiter fraktioniert, erhält man ein zwischen 160—200° destillierendes, helles, dickes Öl (15—20 g aus 100 g Oxalester). Ein nicht unbeträchtlicher kohliger Rückstand bleibt zurück. Das Öl erstarrt z. T. bei längerem Stehen; die abgeschiedenen Krystalle sind *Desoxalester* (F. 78°, ca. 3 g), die Fl. hauptsächlich *Traubensäureester* (ca. 10 g), der sich durch fraktionierte Dest. (die Fl. geht hauptsächlich bei 170° und 30 mm über) reinigen läßt. Der Ester wurde durch Verseifung mit NaOH in *Traubensäure*, F. 202—204°, übergeführt. — Kleine Mengen Desoxalester kann man bequem erhalten, wenn man Oxalester in Bzl.-Lsg. mit 3%ig. Natriumamalgam behandelt, die Fl. von Hg trennt und mit überschüssiger verd. H_2SO_4 ausschüttelt; nach dem Verdunsten des Bzl. bleiben dann aus 20 g Oxalester ca. 1½ g Desoxalester zurück. — Der oben erwähnte Vorlauf besteht aus geringen Mengen des Alkoholats des Glyoxylsäureesters und wahrscheinlich des schon früher (s. o.) bei der Reduktion des Oxalesters nachgewiesenen *Esters der Glykolsäure*. Ferner verflüchtigt sich mit dem A., resp. der alkoh. HCl eine Verb., die wahrscheinlich *Kohlensäureester* ist.

Das Hauptprod. bei der Reduktion des Oxalesters ist die Glyoxylsäure; sie entsteht primär als *Alkoholat des Glyoxylsäureesters* $(OC_2H_5)(OH)CH\cdot COOC_2H_5$, aus diesem unter dem Einfluß der alkoh. HCl das Acetal, nämlich der Diäthylglyoxylsäureäthylester. Vermeidet man bei der Ausfällung des Na einen Überschuß an alkoh. HCl, oder fällt man mit einer organischen S., z. B. Oxalsäure, die keine Acetalbildung bewirkt, so kann man das Alkoholat des Glyoxylsäureesters direkt fassen. Durch wiederholte Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck erhält

man es als farblose Fl., Kp. 136—138°, aus 100 g Oxalester 20—25 g; bei gewöhnlicher Temperatur ist es dickfl., beim Erhitzen wird es dünnflüssiger u. riecht dann sehr stechend; es zeigt die Rkk. eines Aldehyds; es ist mit A. u. Ä. mischbar, nicht mit W., in dem es aber zll. ist. Beim Erwärmen mit schwacher alkoh. HCl geht es in den Diäthylglyoxylsäureester über. In Berührung mit Ammoniak und Luft färbt sich der Glyoxylester in wss. Lsg., wie schon SIMON u. CHAVANNE beobachteten, zuerst rosa, dann dunkelviolettrot; eine Fällung entsteht, wenn der Glyoxylsäureester in alkoh. Lsg. mit Ammoniak in Berührung gebracht wird. Beim Versetzen der wss. Lsg. des Alkoholats mit essigsaurem Phenylhydrazin scheidet sich das schon bekannte Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters, F. 131°, aus. — Auf die vorhergehende B. von Glyoxylsäureester ist die Entstehung des Traubensäureesters zurückzuführen, denn Traubensäure kann durch Reduktion aus Glyoxylsäure entstehen. Ebenso ist der Ester bei der B. des Desoxalsäureesters beteiligt (s. u.). Der Ester, bezw. sein Alkoholat ist also jedenfalls das zunächst entstehende Prod., entsprechend der Gleichung:

$$COOC_2H_5 \cdot COOC_2H_5 + H_2 = COOC_2H_5 \cdot CH(OH)(OC_2H_5);$$

vielleicht entsteht auch zunächst der Glyoxylsäureester selbst und sekundär das Alkoholat. — Durch Behandeln mit P_2O_5 wird das Alkoholat in den *Glyoxylsäureäthylester*, $CHO \cdot COOC_2H_5$, selbst übergeführt; er wurde als ein bei 130° sd., zuerst dünnflüssiges Liquidum erhalten, das wahrscheinlich infolge von Polymerisation nach einigen Stunden Sirupkonsistenz annahm. Diese Methode ist auch zur Gewinnung größerer Mengen Glyoxylsäureverbb. sehr geeignet. Beim Eindampfen des Glyoxylesteralkoholats mit Kalihydrat hinterblieb das ll. glyoxylsaure K; beim Versetzen des Alkoholats in der Kälte mit Barytwasser scheidet sich ein weißer Nd., jedenfalls ein basisches Salz der Glyoxylsäure aus; kocht man diesen mit W., eine mit überschüssigem Baryt versetzte wss. Lsg. des Alkoholates direkt oder eine Lsg. des Kaliumsalzes, so entwickelt sich reiner H (aus 3 g Alboholat 85—90 ccm); nimmt man anstatt Barytwasser überschüssige Kali- oder Natronlauge, tritt die Gasentwicklung nicht ein.

Mit Malonester vereinigt sich der Glyoxylsäureester, bezw. sein Alkoholat unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid unter Austritt von W., bezw. W. u. A. zu dem schon früher (PERKIN u. BISHOP, Proceedings Chem. Soc. **1891**. 41) dargestellten *Äthylentricarbonsäureester*, der beim Verseifen mit HCl einerseits *Fumarsäure*, andererseits *Äpfelsäure* lieferte. Behandelt man den Äthylentricarbonsäureester bei Ggw. von Natriumäthylat mit Malonester, so erhält man den ebenfalls von PERKIN u. BISHOP bereits dargestellten *Propanpentacarbonsäureester*, Kp_{30}. 230°, der, wie schon dieselben Autoren angegeben haben, beim Verseifen mit HCl in *Tricarballylsäure* (F. 163°) überging.

Das Vorkommen von Glyoxylsäure sowie eines Malonsäurederivates, der Oxomalonsäure, bezw. Mesoxalsäure unter den Reduktionsprodd. der Oxalsäure scheint vom pflanzenphysiologischen Standpunkt Interesse zu besitzen und die Ansichten von BRUNNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 541 und früher) u. KOENIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 800), daß die in den unreifen Früchten u. den Blättern vieler Pflanzen sich findende Glyoxylsäure ein wichtiges Zwischenprod. des Assimilationsprozesses ist und besonders eine wichtige Rolle bei der B. weiterer Pflanzensäuren spielt, zu stützen. Nach diesen Ansichten würde das durch Reduktion der CO_2 entstandene CO zunächst in Ameisensäure und Oxalsäure, diese durch Reduktion in Glyoxylsäure verwandelt werden u. diese weiter durch Reduktion in Glykolsäure, Traubensäure und Bernsteinsäure oder durch Kombination mit Malonsäure in andere Pflanzensäuren, wie Fumarsäure, Äpfelsäure und Tricarballylsäure, übergeführt werden können. — Die Mesoxalsäure kann nun, wie Vf. früher gezeigt

hat, in Malonsäure umgewandelt werden, und aus dieser entsteht, wie vorliegende Unterss. gezeigt haben, durch Kombination mit Glyoxylsäure die Fumar-, Äpfel- u. Tricarballylsäure. Entsprechend den erwähnten Hypothesen sind also von den Pflanzensäuren Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure, Äpfelsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. Tricarballylsäure in einfache genetische Beziehung zur Oxalsäure und damit zur Kohlensäure gebracht. — Vf. weist ferner darauf hin, daß durch Abspaltung von HBr aus dem bromierten Pentacarbonester, $CH(COOC_2H_5)_2 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, u. Verseifung des so entstehenden ungesättigten Pentacarbonesters unter Abspaltung von CO, u. A. Aconitsäure entstehen könnte,

Die Entstehung des Desoxalesters ist auf eine gemeinsame Reduktion von Glyoxylsäure und Mesoxalsäureester, die ja beide bei der Reduktion des Oxalesters gebildet werden, zurückzuführen, nach der Gleichung:

$$COOC_2H_5 \cdot CHO + CO(COOC_2H_5)_2 + H_2 = COOC_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH) \cdot (COOC_2H_5) \cdot COOC_2H_5.$$

Dies konnte durch einen entsprechenden Vers. bewiesen werden: beim Behandeln einer Bzl.-Lsg. von Glyoxyl- und Oxomalonsäureester mit Natriumamalgam entstand der Desoxalester in reichlicher Menge. — Eine Erklärung für die Entstehung der Mesoxalsäure konnte noch nicht festgestellt werden. Die Annahme, daß der Oxalester nur durch Einw. von Natriumäthylat in Oxomalonester und Kohlensäureester übergeführt wird, konnte als richtig nicht erwiesen werden. Vielleicht entsteht Oxomalonester aus dem nach ANSCHÜTZ leicht in diesen und CO zerfallenden Dioxobernsteinsäureester, der dann seinerseits durch Reduktion von 2 Mol. Oxalester unter Abspaltung von A. gebildet worden wäre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4942—56. 28/12. [11/12.] 1907. Berlin. Pharmaz. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Max Guthzeit u. **Martin Lobeck**, *Über ω,ω'-Dibrom- und Dichlordicarboxylglutarsäureester und die leichte Bildung von Cyclotrimethylenderivaten aus dem ersteren.* Die vorliegende Arbeit behandelt das dem Malonsäureester fast analoge Verhalten des *Dicarboxylglutarsäureesters* (*ω,ω'-Propantetracarbonsäureesters*), den man auch als Methylenmalonester, $(ROOC)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(COOR)_2$, auffassen kann, gegen Brom u. Chlor. Der hier behandelte *Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester* ist inzwischen von GREGORY und PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **83**. 780; C. **1903**. II. 201) untersucht worden. Bei der hier mitgeteilten erneuten Unters. dieses Esters und seiner Rk. mit Natrium oder Natriumdicarboxylglutarsäureester fanden die Vff., daß die hierbei entstehenden Verbb. nicht, wie GREGORY u. PERKIN annahmen, Hexamethylen-, sondern Trimethylenderivate sind, was die genannten Forscher inzwischen (Journ. Chem. Soc. London **87**. 358; C. **1905**. I. 1243. 1643) auch berichtigt haben.

Experimenteller Teil. *Dicarboxylglutarsäuremethylester*, $(CH_3OOC)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(COOCH_3)_2$. Aus 2 Mol. Malonsäuremethylester, 2 Atomen Natrium in der zehnfachen Menge Methylalkohol und 1 Mol. Methylenjodid. Große Prismen aus Bzl. + Lg., F. 48°. — *ω,ω'-Dibromdicarboxylglutarsäuremethylester*, $(CH_3OOC)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(COOCH_3)_2$. Aus 30 g Dicarboxylglutarsäuremethylester in 150 ccm CS_2 mit 36 g Brom bei ca. 35°. Prismen aus Methylalkohol, F. 125—126°, wl. in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte, zll. in Bzl. — *ω,ω'-Dichlordicarboxylglutarsäuremethylester*, $(CH_3OOC)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CCl(COOCH_3)_2$. Beim Einleiten von Chlor bei ca. 50° in geschmolzenen Dicarboxylglutarsäuremethylester. Prismen aus Methylalkohol oder Bzl., F. 128—129°. Von etwa gleicher Löslichkeit wie der Dibromester. — *Cyclotrimethylentetracarbonsäuremethylester-1,1,2,2* (I.). Etwa das Achtfache der theoretischen Menge von Natrium wird unter Xylol zerstäubt und mit einer

Toluollsg. des ω,ω'-Dibromdicarboxylglutarsäureesters gekocht (ca. 36 Stdn.). Krystalle aus Methylalkohol, F. 71°. Liefert beim Erhitzen mit 15%/₀ig. Salzsäure die zugehörige S. vom F. 208°. Derselbe Ester entsteht aus 10 g Dicarboxylglutarsäureester in 50 ccm Methylalkohol mit 1,75 g Na und 15,75 g Dibromester beim Kochen (1/2 Stde.).

Die Vff. haben dann die von GREGORY und PERKIN (l. c.) mit dem Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester ausgeführten Verss. in analoger Weise wiederholt. Die aus 0,77 g Na in 30 ccm A., 5,1 g Dicarboxylglutarsäureäthylester u. 7,5 g Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester entstehende, in Prismen krystallisierende Substanz vom F. 43° (46°) ist *Cyclotrimethylentetracarbonsäureäthylester* und liefert beim Verseifen die zugehörige S. vom F. 208°. Letztere liefert beim Erhitzen auf 230°, wie GREGORY u. PERKIN angegeben haben, eine S. vom F. 175°, die sich als *Γ-cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure* erwies. Die daneben entstehende Verb. vom F. 57° (GREGORY u. PERKIN F. 60°) ist das *Anhydrid der cis-Cyclotrimethylen-1,2-dicarbonsäure*, $C_5H_4O_3$ (II.).

$$\text{I.}\ CH_2<\begin{matrix}C(COOCH_3)_2\\ |\\ C(COOCH_3)_2\end{matrix} \qquad \text{II.}\ CH_2<\begin{matrix}CH\cdot CO\\ |\\ CH\cdot CO\end{matrix}>O \qquad \text{III.}\ CH_2<\begin{matrix}C(CONH_2)_2\\ |\\ C(CONH_2)_2\end{matrix}$$

Beim Kochen von Dibromdicarboxylglutarsäuremethylester in Bzl. mit Zinkstaub bildet sich merkwürdigerweise Dicarboxylglutarsäuremethylester zurück. Bei der Einw. von Natriummethylat in methylalkoh. Lsg. entsteht aus demselben Dibromester *Cyclotrimethylentetracarbonsäuremethylester*. Letzterer entstand auch bei Einw. von trockenem NH_3 in Bzl. oder Methylalkohol auf den Dibromester. Läßt man den Cyclotrimethylentetracarbonsäureester weiter in Methylalkohol mit NH_3 gesättigt stehen, so entsteht das *Tetramid der Cyclotrimethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure*, $C_7H_{10}O_4N_4$ (III.). Nädelchen, die sich beim Erhitzen ohne festen F. allmählich zers. und sich schwer reinigen lassen; sll. in W. Liefert bei der Verseifung unter CO_2-Abgabe anscheinend ein Gemisch von cis- u. trans-Cyclotrimethylendicarbonsäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 43—60. 27/12. 1907. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Emil Fischer, *Über optisch-aktives Trimethyl-α-propiobetain (α-Homobetain).* Um neues Material zur Beurteilung der „WALDENschen Umkehrung" zu gewinnen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 489; C. **1907**. I. 876), hat der Vf. außer anderen Verwandlungen der aktiven α-Halogenfettsäuren, bezw. der Ester, ihre Vereinigung mit Trimethylamin untersucht. Er hat die optisch-aktive, und zwar linksdrehende Form des Trimethyl-α-propiobetains, $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\text{——}CO\\ |\qquad\quad |\\ N(CH_3)_3\cdot O\end{matrix}$, in befriedigender Ausbeute u. in anscheinend reinem Zustande auf zwei Wegen erhalten; erstens durch direkte Vereinigung von Trimethylamin mit d,α-Brompropionsäure und zweitens durch Einw. von Methyljodid auf die alkal. Lsg. des d-Alanins. Da dieselbe d,α-Brompropionsäure mit NH_3 d-Alanin liefert, da ferner bei der Methylierung des d-Alanins eine Umlagerung am asymm. C-Atom sehr unwahrscheinlich ist, so dürfte die *Wirkung des NH_3 und des Trimethylamins auf die d,α-Brompropionsäure* im selben sterischen Sinne verlaufen. Für NH_3 hat der Vf. (l. c.) sehr wahrscheinlich gemacht, daß keine WALDENsche Umkehrung stattfindet. — Aus *Trimethylamin* und *d,α-Brompropionsäureester* entsteht zuerst ein aktives Additionsprod., es gelingt bei rechtzeitiger Unterbrechung der Operation, ein optisch-aktives Salz zu isolieren und daraus ein Betain zu bereiten, welches im selben Sinne dreht wie das aus der freien d,α-Brompropionsäure gewonnene Präparat; nur ist es durch sehr erhebliche Mengen des Racemkörpers verunreinigt; am Ende der Rk., nach einigen Tagen, ist das Prod. optisch gänzlich inaktiv und identisch mit dem Präparat, welches man bei An-

wendung von inaktivem α-Brompropionsäureester erhält. Diese Racemisierung — beachtenswert ist die niedere Temperatur, bei welcher sie im Laufe mehrerer Stunden stattfindet — wird bei dem ursprünglichen Additionsprod. durch die Anwesenheit des überschüssigen Trimethylamins hervorgerufen. Die Racemisation des bromwasserstoffsauren Salzes des Trimethylaminopropionesters durch freies Trimethylamin wird leicht bewirkt. Da die Salze des aktiven Alaninesters in alkoh. Lsg. von Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 24 Stdn. kaum verändert werden, so wird durch die bloße Anwesenheit einer *quaternären Ammoniumgruppe* die Neigung zur *Racemisation* unter den obigen Bedingungen erheblich vergrößert.

Experimenteller Teil. Linksdrehendes *Trimethyl-α-propiobetain*, $C_6H_{13}O_2N$ (Mol.-Gew. 131,1); aus 5 g d,α-Brompropionsäure beim Vermischen mit 18 g einer 33%ig. Lsg. von Trimethylamin in absol. A. unter Eiskühlung u. viertägigem Stehen bei 20°; aus 2 g d-Alanin, gelöst in 24,5 ccm reiner $^1/_1$-n. NaOH, beim Schütteln mit 5 ccm Methylalkohol u. dreimal 3,5 g Methyljodid mit $^3/_1$-n. NaOH. Farblose Blättchen (aus A. + Ä.), zers. sich gegen 242° (korr.) unter Aufschäumen, ohne vorher zu schmelzen; $[\alpha]_D^{20}$ in 10%ig. wss. Lsg. = −19,7 und −20,1° (±0,2). Eigenschaften ähnlich dem rac. Homobetain. — Aurochlorat, $C_6H_{13}O_2N \cdot HAuCl_4$; existiert in zwei dimorphen oder isomeren Formen; goldglänzende, dünne, stark gestreifte Säulen oder stark gefaserte und langgezogene Plättchen u. Mk. (aus wenig warmer, sehr verd. HCl), F. gegen 259° (korr.) unter lebhafter Zers.; hellgelbe, mkr. kleine Nädelchen, die manchmal zu Kreuzen oder sechsarmigen Sternen verwachsen sind (aus h. W.); F. gegen 226° (korr.) unter lebhafter Zers.; läßt sich durch Umkrystallisieren aus warmer, sehr verd. HCl (1—2%ig.) in das erste Salz verwandeln und entsteht aus jenem durch Krystallisation aus W. — Aus 2 g d,α-Brompropionsäureäthylester u. 3 g einer 33%ig. Lsg. von Trimethylamin in absol. A. entsteht nach 12 Stdn. (Drehung 0) auf Zusatz von 100 ccm Ä. das inaktive *Bromid des Trimethylaminopropionsäureäthylesters*, $C_8H_{18}O_2NBr$ (240,1) = $CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_3Br] \cdot CO_2C_2H_5$, das auch aus inaktivem α-Brompropionester u. Trimethylamin entsteht; weiße, sehr zerfließliche Nadeln oder farblose, ganz dünne Prismen (aus A. + Ä.), F. 150—151° (korr.), sll. in W. — $C_8H_{18}O_2N \cdot AuCl_4$ (499,1); gelbe, sehr dünne, eigenartig gezackte Blättchen, F. 96—97° (korr.). — Aus dem Bromid in wss. Lsg. und Silberoxyd entsteht das inaktive *Trimethyl-α-propiobetain* (BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 479 u. **9**. 34), dessen *Aurochlorat* in zwei verschiedenen Formen auftritt, je nachdem man aus W. oder ganz verd. HCl umkrystallisiert; sie sind den beiden Modifikationen des aktiven Goldsalzes sowohl im F., wie in der Art der Krystallisation sehr ähnlich. — Hatte der Vf. das alkoh. Gemisch von Trimethylamin und d-Brompropionester schon nach $5^1/_2$-stdg. Stehen bei 20° mit Ä. gefällt, so zeigte das Bromid $CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_3Br] \cdot CO_2C_2H_5$ in absol. A. $[\alpha]_D^{20}$ = −6,4° u. −8,1° und das daraus bereitete Betain in wss. Lsg. $[\alpha]_D$ = −3,2°; wahrscheinlich sind beide schon zu $^5/_6$ racemisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 5000—8. 28/12. [9/12.] 1907. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

A. Piutti u. G. Magli, *Über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf das Drehungsvermögen wässeriger Lösungen einiger Asparaginsäureester.* (Journ. de Chim. physique **5**. 557—73. Neapel. Pharm. Inst. d. Univ. — C. **1907**. I. 1105.) BLOCH.

Th. R. Offer, *Über Chitin.* Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu dem Ergebnis, daß die Grundlage des *Chitins* das Monoacetylglucosamin ist. Die Acetylgruppe ist am N gebunden. Das Chitin ist als ein polymeres Monoacetyldiglucosamin aufzufassen. Die Bindung der beiden Glucosaminreste beruht einerseits auf der

Rk. zwischen Aldehyd und Amin, andererseits ist der zweite Glucosaminrest in äthylenoxydartiger Bindung vorhanden. — Die Elementaranalyse des reinen Chitins auf aschefreie Substanz berechnet (Asche 0,3%) ergab im Mittel 45,53% C, 6,92% H, 7,22% N. 40 g des zerkleinerten reinen Chitins werden in 200 ccm 70%iger H_2SO_4 in der Kälte 24 Stdn. stehen gelassen, die Lsg. mit der vierfachen Menge Methylalkohol versetzt. Der voluminöse, weiße, amorphe Nd., ein *polymeres Acetyldiglucosamin*, unl. in W., verd. SS. und Alkalien, A. und Ä., färbt sich mit KJ leicht rötlichbraun, auf Zusatz von konz. H_2SO_4 mehr rotviolett, Zus. stimmt auf $n(C_{14}H_{26}N_2O_{10})$. Das Filtrat nach der Fällung mit Methylalkohol wurde nach den Angaben von FRÄNKEL und KELLY (Monatshefte f. Chemie **23**. 123; C. **1902**. II. 1092) weiter verarbeitet (cf. Original) und in der methylalkoholischen Lsg. mit abs. A. das *Monoacetyldiglucosamin* abgeschieden. Die schneeweiße, amorphe Substanz ist ll. in k. W., wl. in w. A., unl. in abs. Methylalkohol, reduziert nicht, reagiert nicht mit aromatischen Hydrazinen. Zus. $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$. Gibt keine Jodrk. Bei 194° Bräunung, unter gleichzeitiger Zers. Dreht die Polarisationsebene nicht. — Die isolierten Körper reagieren beide neutral u. sind äußerst schwache Salzbildner. (Biochem. Ztschr. **7**. 117—27. 6/12. [17/10.] 1907. Wien. Lab. d. SPIEGLER-Stiftung.)

RONA.

H. Kiliani, *Über die C_5-Zucker aus Meta- und Parasaccharin*. Die Oxime der C_5-Zucker aus Meta- und Parasaccharinsäure, auf deren Ähnlichkeit der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4294; C. **1907**. II. 1904) vor kurzem hingewiesen hat, haben sich als identisch erwiesen. Hierfür spricht die krystallographische Unters.; beide Oxime geben identische prismatische Krystalle. Ferner tritt beim Schm. eines Gemisches beider Oxime keine Schmelzpunkterniedrigung ein. Schließlich liefern sie identische *Tetrabenzoylverbb.*, $C_{33}H_{27}O_9N$; Nadeln aus A., F. 140°. — Um die Frage nach der Identität der beiden Zucker zu beantworten, wurden die früheren Verss., Oxydation von Meta- und Parasaccharinsäure mittels H_2O_2, wiederholt. Es wurde hierbei aus beiden SS. nur die Aldose erhalten, welche der Metasaccharinsäure entspricht. Das *Pentan-1,4,5-triolon(3)* ist daher zu streichen. Für die Identität beider Zucker spricht zunächst der krystallographische Befund; sie werden beide in monoklinen Krystallen von denselben Eigenschaften erhalten. Bezüglich der früher beobachteten Differenzen, welche von NAEGELI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3532; C. **1902**. II. 1305) und von LÖFFLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1201; C. **1904**. I. 1196) für die Hygroskopizität und den Schmelzpunkt beobachtet worden sind, hat der Vf. festgestellt, daß der Zucker aus Metasaccharinsäure beim Stehen an feuchter Luft zerfließt, sich aber bei Zunahme der Temperatur und relativ geringer Feuchtigkeit der Luft aus dem entstandenen Sirup wieder krystallinisch abscheidet. Der F. des Zuckers wurde jetzt zu 93° gefunden.

Bei der Oxydation des Zuckers aus Parasaccharinsäure wurde eine *Pentantriolsäure* erhalten, die sich als identisch mit der früher aus dem Metazucker gewonnenen erwies. Beide Pentantriolsäuren gaben ein u. dasselbe *Phenylhydrazid*. Zur Darst. des letzteren wurden beide Zucker in wss. Lsg. mit Brom geschüttelt, der Bromwasserstoff und das Brom durch Ag_2CO_3 entfernt, u. der durch Filtrieren u. Eindampfen der wss. Lsg. erhaltene Sirup in absol. alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin zur Rk. gebracht. Das Hydrazid, $C_{11}H_{16}O_4N_2$, krystallisierte aus W. in einseitig zugespitzte, in k. W. wl. Plättchen vom F. 134°. — Durch die B. der Pentantriolsäure, deren Zus. sich aus der Unters. ihres amorphen Ca-Salzes, $Ca(C_5H_9O_6)_2$ ergab, ist für den Zucker aus Parasaccharinsäure auch seine Konstitution als Aldose sichergestellt. Während sich demnach die beiden Zucker als identisch erwiesen, muß ihren Muttersubstanzen, den beiden Saccharinsäuren, auf Grund der früheren Unters. eine verschiedenartige Konstitution zugeschrieben werden. Das gleiche gilt für das Meta- u. Parasaccharin. — Die B. der Aldose aus Parasaccharinsäure kann in der

Weise erklärt werden, daß die theoretisch zu erwartende, sehr labile β-Ketose, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$, sich im Momente ihrer B. unter dem Einfluß der alkal. reagierenden Oxydationslsg. in die Aldose $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ umwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 120—24. 18/1. [3/1.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ. Lab.) SCHMIDT.

Alfred Einhorn u. **Alexander Hamburger**, *Die Methylolverbindungen des Harnstoffs.* Die Eigenschaften der von GOLDSCHMIDT (Chem.-Ztg. **21**. 460) als Dimethylolharnstoff beschriebenen Verb. stehen im Gegensatz zu denjenigen, welche für die Methylolverbb. der Säureamide ganz allgemein charakteristisch sind. — Eine Nachprüfung der Darst.-Methode von GOLDSCHMIDT ergab, daß man, je nach Konzentration der verwendeten Kalilauge, ganz verschiedene Prodd., eine einheitliche Substanz überhaupt nicht erhält. Doch spielt der Dimethylolharnstoff hierbei vermutlich insofern eine Rolle, als er als Zwischenprod. auftritt, welches allmählich zu den amorphen Endprodd. von variabler Zus. führt. — Mono- und Dimethylolharnstoff entstehen immer, wenn Formaldehyd auf Harnstoff in Ggw. alkalischer Kondensationsmittel aufeinander einwirken; die Isolierung gelingt indessen nur, wenn man im richtigen Moment das Kondensationsmittel entfernt oder unschädlich macht.

Dimethylolharnstoff, $CO(NH\cdot CH_2\cdot OH)_2$, wird dargestellt, indem man Harnstoff auf 37,4%ig. Formaldehydlsg. von 25° bei Ggw. von $Ba(OH)_2$ so lange einwirken läßt, bis bei der Probe nach TOLLENS die Abscheidung des Metalls nicht mehr momentan erfolgt (5—15 Min.); macht man alsdann durch Einleiten von CO_2 das $Ba(OH)_2$ unwirksam, dunstet im Exsiccator ein u. nimmt in w. 80%ig. A. auf, so erhält man den Dimethylolharnstoff (aus absol. A. umkrystallisiert) in kleinen Prismen. Glänzende Blättchen aus verd. A. oder W. sintert bei 121° und schm. bei 126° zu einer klaren Fl., die bei 137—138° wieder fest wird, indem ein amorpher, weißer Körper entsteht, der sich, ohne zu schm., bei ca. 260° zers. Die Substanz ist zll. in w. Methyl- u. Äthylalkohol u. in k. W.; sonst unl. Beim Erhitzen im Reagensrohr tritt Geruch nach Formaldehyd und basischen Zers.-Prodd. auf. TOLLENSsche Lsg. wird erst nach einiger Zeit reduziert; die verd. wss. Lsg. scheidet durch Alkalien allmählich, durch verd. Mineralsäuren schon innerhalb einiger Stdn. weiße, amorphe, unl. Ndd. ab. — Ein amorphes Prod., durch Einw. von K_2CO_3-Lsg. erhalten, entspricht, wie auch ein früher von GOLDSCHMIDT gewonnener Körper, in seiner Zus. annähernd einem Kondensationsprod., welches aus 2 Mol. Dimethylolharnstoff durch Austritt eines Mol. H_2O entstanden sein könnte. *Monomethylolharnstoff*, $CO\cdot(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$, aus Formaldehyd und Harnstoff bei Ggw. von $Ba(OH)_2$ unter Eiskühlung; zu Rosetten vereinigte Prismen aus A.; F. 111°; all. in k. W., ll. in Methylalkohol; unl. in Ä. Verd. Mineralsäuren und auch Essigsäure erzeugen in der wss. Lsg. — im Gegensatz zu Dimethylolharnstoff — fast sofort einen flockigen, amorphen Nd.; Alkalien bewirken gleichfalls unl., amorphe Fällungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 24—28. 18/1. 1908. [17/12. 1907.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) JOST.

A. Peratoner u. **F. Carlo Palazzo**, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate V. Cyanwasserstoff (Konstitution).* (Forts. von S. 21.) Vff. nehmen für den *Cyanwasserstoff* die NEFsche Isocyanformel C : NH an, wenn auch die Esterifizierung nach VON PECHMANN eigentlich für die Nitrilformel HC : N spricht. Die Konstitution von Cyanwasserstoff ist, wie Vff. in einem kritischen Literaturüberblick dartun, trotz der vielen Unterss. und Spekulationen durchaus noch nicht sicher gestellt. Sodann gehen Vff. näher auf die Tautomerie des Cyanwasserstoffs ein. — Blausäure gibt, wie schon hervorgehoben, keine Triazolverbb., wie man erwarten müßte, wenn die Blausäure die n. Konsti-

tution besäße oder auch nur im Gleichgew. mit der Isoform eine tautomere n. Form anzunehmen wäre. Die B. von Acetonitril (l. c.) ist nicht durch direkte Esterifizierung zu erklären, vielmehr auf eine Umwandlung des als Hauptprod. entstehenden Carbylamins in das Nitril zurückzuführen. Eine derartige Umlagerung ist bereits in vielen Fällen beobachtet worden, wie ja auch GUILLEMARD (C. r. de l'Acad. des sciences **144**. 141. 326; Bull. Soc. Chim. Paris [4] **1**. 269. 530; C. **1907**. I. 949. 1186. 1787. II. 392) auf Grund seiner Unterss. über die Alkylierung der Metallcyanide den Begriff der Tautomerie bei den Cyaniden aufgegeben hat und nur die Erscheinungen der Isomerie gelten läßt. Bei der Blausäure selbst ist natürlich keine Isomerisierung anzunehmen, wie andererseits auch bisher nie eine Umlagerung von Nitrilen in die isomeren Carbylamine beobachtet worden ist. Wenn man daher bei Einw. von *Diazomethan auf Cyanwasserstoff*, dem nur eine einzige bestimmte Konstitution zukommt, unter den Rk.-Prodd. Acetonitril erhält, so ist dieses eben durch Isomerisierung von Carbylamin entstanden. Vff. weisen schließlich noch auf die geringe Reaktionsfähigkeit von Methinsauerstoff gegen Diazomethan hin. Blausäure von n. Formel würde überhaupt kaum von Diazomethan esterifiziert werden können, wie ja auch selbst nach VON PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 646) bei Einw. von Diazomethan auf mehr oder weniger saure Verbb. sich gewöhnlich O-Äther, aber kaum C- oder N-Äther bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 501—13. 20/10. 1907.) ROTH-Cöthen.

Auger, *Über die Darstellung des Methyl- und Äthylcyanids*. Nach GUILLEMARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 326; C. **1907**. I. 1186) besitzt das KCN in trockenem Zustande die Isonitrilform. Vf. hat im Anschluß hieran die Einw. der *neutralen und sauren Methyl- und Äthylsulfate und des Methyl- und Äthyljodids* auf eine konz. wss. Lsg. von Cyankalium studiert und gefunden, daß unter diesen Bedingungen das KCN in der K·C : N-Form reagiert, und daß nur höchstens 1% des KCN in der isomeren K·C:N-Form auftritt und in dieser Carbylamin bildet. — Dimethylsulfat bildet mit einer konz. wss. KCN-Lsg. unter starker Wärmeentw. (Temperatur auf 10—30° halten!) in einer Ausbeute von 92% *Methylcyanid*, CH_3CN, im Sinne der Gleichung: $(CH_3O)_2SO_2 + KCN = CH_3CN + CH_3O \cdot SO_2 \cdot OK$. — In analoger Weise entsteht aus Diäthylsulfat und KCN in konz. wss. Lsg. *Äthylcyanid*, C_2H_5CN, in einer Ausbeute von 90%. — *Natriummethylsulfat*, CH_3SO_4Na, welches übrigens mit 1 Mol. W. krystallisiert, reagiert bei 85° mit einer konz. wss. KCN-Lsg. unter B. von Methylcyanid in einer Ausbeute von 92%; gleichzeitig entstehen 0,2—0,8% Methylcarbylamin. Beide Bildungsweisen lassen sich miteinander vereinigen (Ausbeute 85%), wenn man Dimethylsulfat und KCN in der Gleichung: $(CH_3O)_2SO_2 + 2KCN = K_2SO_4 + 2CH_3CN$ entsprechenden Mengenverhältnis aufeinander einwirken läßt. — Kaliumäthylsulfat und KCN liefern in konz. wss. Lsg. bei 115—120° 75% Äthylcyanid neben 0,45% Carbylamin. — Methyljodid reagiert mit einer konz. wss. KCN-Lsg. bei Wasserbadtemperatur unter B. von 95% Methylcyanid. — Äthyljodid bildet unter den gleichen Bedingungen nur 12% Äthylcyanid; ersetzt man dagegen die wss. KCN-Lsg. durch eine solche in einem Gemisch von 1 Tl. W. und 3 Tln. CH_3OH, so verläuft die Rk. glatt, indessen gelang es nicht, das gebildete Äthylcyanid und den Holzgeist durch fraktionierte Dest. voneinander zu trennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1287—90. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

N. Demjanow, *Cyclobutylcarbinol und seine Isomerisation zu Pentamethylenderivaten*. Das schon früher (vgl. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **79**. 329; C. **1901**. I. 776; DEMJANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 26; C. **1903**. I. 828) dargestellte *Cyclobutylcarbinol* kann man bequem durch Reduktion des Tetra-

methylencarbonsäureäthylesters mit Na u. A. nach BOUVEAULT u. BLANC in einer Ausbeute von 45—50% der Theorie erhalten, wenn nach den früher (cf. S. 124) angegebenen Bedingungen gearbeitet wird. Es ist eine wasserhelle, dickliche Fl., Kp_{750}. 142—142,5°; d^{10}_{10} = 0,9199, d^{20}_{20} = 0,9129, n_D^{19} = 1,4449. Mol.-Refr. 25,06 (ber. 24,53). — Beim Erwärmen mit konz., bei 0° gesättigter HBr entsteht das *Bromid* C_5H_9Br, Kp. 137—139°, wasserhelle Fl., die sich beim Stehen bräunt; d^{19}_{19} = 1,400, n_D^{19} = 1,4875, Mol.-Refr. 30,97 (ber. 30,88). — Bei der Reduktion des Bromids mit Zinkpalladium und HBr nach ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3204; C. **99**. I. 410) entsteht ein KW-stoff, dessen Eigenschaften beträchtlich von denen des Methylcyclobutans abweichen, aber mit denen des *Cyclopentans* übereinstimmen; Kp. 49,5—50°; d = 0,7525; $d^{20,5}_{20,5}$ = 0,7513; n_D = 1,4072, 1,4087; Mol.-Refr. 22,95, 22,98. — Es liegt hier also der einfachste Fall der Isomerisation des Tetramethylenringes in den Pentamethylenring vor; wahrscheinlich geht sie über den bicyclischen KW-stoff vor sich. Der Übergang ist analog der früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 26; C. **1903**. I. 828) beobachteten Ringerweiterung bei Einw. von salpetriger S. auf das entsprechende Amin, andererseits sicher verwandt mit den von KISHNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 509; C. **1905**. II. 761) beobachteten Isomerisationsprozessen bei komplizierteren Tetramethylenderivaten, woraus zu schließen ist, daß die Isomerisation der Tetramethylenderivate zu denen des Pentamethylens eine sehr allgemeine Erscheinung ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4959—61. 28/12. [22/11.] 1907. Petrovskoje-Rassumovskoje.)

BUSCH.

Herbert Henstock und **Bertha Elizabeth Woolley**, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxytrimethylbernsteinsäureester. 1,2-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure (1,2-Dimethyltrimethylen-1,2-dicarbonsäure).* Während PAOLINI (Gaz. chim. ital. **30**. II. 497; C. **1901**. I. 512) durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Trimethyloxybernsteinsäure eine gesättigte Säure $C_7H_{10}O_4$, die Dimethyltrimethylendicarbonsäure erhielt, beobachteten BONE und HENSTOCK (Journ. Chem. Soc. London **83**. 1380; C. **1904**. I. 438) bei der Einw. von Diäthylanilin auf Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid die B. der isomeren, ungesättigten Methylendimethylbernsteinsäure. Um die Unterschiede in den Ergebnissen zweier so ähnlicher Rkk. aufzuklären, wurde eine Nachprüfung der Unters. PAOLINIs ausgeführt, die aber deren Resultate völlig bestätigte. Auf der anderen Seite erscheint es aber möglich, die bei der Bromtrimethylbernsteinsäure ausbleibende Ringschließung darauf zurückzuführen, daß das Brom in die alleinstehende Methylgruppe getreten ist, so daß der Austritt von Bromwasserstoff zu einer ungesättigten Verb. führen muß:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\cdot C\text{—}CO\\ CH_2Br\cdot CH\cdot CO\end{matrix}\!\!>O \;-HBr\; = \;\begin{matrix}(CH_3)_2\cdot C\cdot CO\\ CH_2:C\cdot CO\end{matrix}\!\!>O.$$

Experimentelles. *1,2-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4$; WILLIAM PERKIN sen. bestimmte folgende Daten: D^{10}_{10}. 1,0685; D^{15}_{15}. 1,0642; D^{20}_{20}. 1,0602. — Magnetische Rotation bei 18,9°: Spez.: 0,9438; Mol.: 10,553. — Refr.: $D^{13,7}_{4}$. 1,063 63:

	μ	$\frac{\mu-1}{d}$	$\frac{\mu-1}{d}p$
H_α	1,438 60	0,412 36	88,245
H_β	1,446 00	0,419 31	89,732
H_γ	1,450 41	0,423 46	90,620.

Dispersion: H_γ-H_α = 2,375. Diese optischen Konstanten sprechen ebenfalls für die gesättigte Natur des Esters. — *1,2-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure*, $C_7H_{10}O_4$, Krystalle aus Chlf., F. 149—150,5°; Silbersalz, $Ag_2\cdot C_7H_8O_4$. Die S. wird

durch alkal. Permanganat langsam oxydiert; K. = 0,009 903. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 235. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1954—58. Dez. 1907. Manchester. Univ.) FRANZ.

S. F. Acree, J. M. Johnson u. Sidney Nirdlinger, *Studien über Bromierungen.* (6. Mitteilung über Katalyse.) Die Arbeit von COHEN u. CROSS (Proceedings Chem. Soc. **23**. 148; C. **1907**. II. 1064) gibt den Vff. Gelegenheit, darauf aufmerksam zu machen, daß sie seit 2 Jahren ähnliche Reaktionen verfolgt haben (vgl. ACREE u. JOHNSON, Amer. Chem. Journ. **37**. 410; **38**. 265; C. **1907**. II. 311. 1889). Sie hatten bereits das Geschwindigkeitsgesetz der Umsetzung aufstellen und ein Zwischenprodukt isolieren können. (Amer. Chem. Journ. **38**. 746—48. Dez. [20/10.] 1907. JOHNS HOPKINS University.) SACKUR.

Humphrey Owen Jones und **John Robertshaw Hill**, *Die Ersetzung von Alkylen durch Methyl in substituierten Ammoniumverbindungen.* Es war früher beobachtet worden, daß Alkyl oder Benzyl bei der Einw. von CH_3J auf quaternäre Ammoniumverbb. durch Methyl ersetzt werden (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1721; C. **1906**. I. 752). An den beiden Reihen von Ammoniakverbb., welche, ausgehend vom Dimethylanilin und p-Bromdimethylanilin (HILL, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 166; C. **1907**. II. 798) erhalten werden, kann nunmehr gezeigt werden, daß auch Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl und Isoamyl manchmal schon in der Kälte, leichter beim Erhitzen durch Methyl ersetzt werden, so daß immer die Phenyltrimethylverb. als Endprod. erhalten wird. Die Ursache dieser Umsetzung liegt in der Dissoziation der Ammoniumjodide, welche in der Methyljodidlsg. in tertiäres Amin und Alkyljodid zerfallen, worauf sich das tertiäre Amin mit CH_3J verbindet, da die Trimethylverb. in jedem Fall am wenigsten l. ist. Die Reaktivität der einzelnen Gruppen ist sehr verschieden und hängt von der Größe der Dissoziation und der Löslichkeit ab: Äthyl und Isobutyl werden sehr leicht, Isoamyl am schwierigsten ersetzt. Läßt man p-Bromdimethylanilin mit verschiedenen Alkyljodiden stehen, so entsteht doch immer eine gewisse Menge p-Bromphenyltrimethylammoniumjodid, was durch folgendes Schema erklärt werden kann:

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + C_2H_5J \rightleftharpoons Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2C_2H_5J;$$
$$Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2C_2H_5J \rightleftharpoons Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)C_2H_5 + CH_3J;$$
$$Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + CH_3J = Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3J.$$

Löslichkeit der Ammoniumjodide in A. bei gewöhnlicher Temperatur in g in 100 g:

Phenyldimethyl-	*-methyljodid*	1,1	F.	220°	*p-Bromphenyl-dimethyl-*	*-methyljodid*	0,12	F.	200°
	-äthyljodid	45,1	„	136°		*-äthyljodid*	1,15	„	189°
	-isopropyljodid	11,8	„	168°		*-isopropyljodid*	3,30	„	167°
	-isobutyljodid.	24,1	„	155–156°		*-isobutyljodid.*	5,69	„	167–168°
	-isoamyljodid.	18,4	„	138°		*-isoamyljodid.*	2,38	„	176°
	-benzyljodid	2,7	„	165°		*-benzyljodid*	—	„	—

(Proceedings Chem. Soc. **23**. 290. 13/12.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2083—89. Dez. 1907. Cambridge. Chem. Univ.-Lab.) FRANZ.

M. Busch und **Ludwig Leefhelm**, I. *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Hydramide.* Nach den bei den SCHIFFschen Basen gemachten Erfahrungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges **38**. 1761; C. **1905**. I. 1598; s. auch folgendes Ref.) war zu erwarten, daß *Hydramide Magnesiumhalogenalkyl* addieren und alkylierte Hydramide oder deren Spaltungsprodd. liefern würden:

$$\begin{matrix} R\cdot CH:N \\ R\cdot CH:N \end{matrix}\!\!>\!CHR \longrightarrow \begin{matrix} RR'CH\cdot NH \\ RCH:N \end{matrix}\!\!>\!CHR \longrightarrow \begin{matrix} RR'CH\cdot NH \\ RR'CH\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CHR.$$

Als Reaktionsprodd. entstehen stark basische Öle, die meist Gemenge von primären und sekundären Basen darstellen. So lieferte *Hydrobenzamid* mit Methylmagnesiumjodid neben *α*-Phenyläthylamin, $CH_3\cdot CH(C_6H_5)NH_2$, noch *α,α*-Diphenyldiäthylamin, $[CH_3\cdot CH(C_6H_5)]_2NH$. Dies zeigt, daß Hydramide nicht nur zwei — den beiden C=N-Bindungen entsprechend —, sondern drei Moleküle Magnesiumhalogenalkyl aufnehmen, daß also auch eine einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelöst wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N \\ C_6H_5\cdot CH:N \end{matrix}\!\!>\!CH + 3\,MgCH_3J \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH(CH_3)-N(MgJ)_2 \\ C_6H_5\cdot C(CH_3)-N(MgJ) \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Unter Umständen bleibt die Rk. aber auch auf die zunächst erwartete Addition von nur 2 Mol. Magnesiumhalogenalkyl beschränkt, und man erhält primäres Amin und Aldehyd. Die Rk. scheint um so mehr im letzteren Sinne zu verlaufen, je größer das Alkyl der Magnesiumverb. ist. Naphthylmagnesiumbromid reagiert insofern anormal, als hier Iseamarin als Nebenprod. entsteht, also eine Umlagerung zustande kommt, die sonst nur bei hoher Temperatur vor sich geht. Aus *Anishydramid* entstanden immer nur primäre Basen.

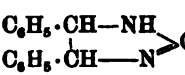
Experimenteller Teil. Wenn man 3,6 g Magnesium mit ca. 150 ccm trockenem Ä. und 21,3 g Jodmethyl in Lsg. bringt und 15 g Hydrobenzamid einträgt, so erhält man bei der Zers. mit W. Benzaldehyd, *α-Phenyläthylamin*, $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$, u. das noch unbekannte *α,α-Diphenyldiäthylamin*, $[(C_6H_5)(CH_3)CH]_2NH$. Hellgelbes, dickes Öl, Kp_{16}. 169—171°, ll. in A. und Ä., wl. in W. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{19}N$, HCl. Krystalle aus A.-Ä. (Rhomboeder aus A.). Sublimiert über 240° unter Zers., sll. in sd. A., swl. in W. — *Benzoyldiphenyldiäthylamin*, $C_{23}H_{23}ON$ = $[(C_6H_5)(CH_3)CH]_2NCO\cdot C_6H_5$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 92°, ll. in A. und Ä., wl. in W. — *α-Phenyl-b-diphenyldiäthylharnstoff*, $C_{23}H_{24}ON_2$ = $C_6H_5NH\cdot CO\cdot N[CH(CH_3)(C_6H_5)]_2$. Aus Diphenyldiäthylamin- und Phenylisocyanat. Farblose Prismen aus A., F. 140°, ll. in h. A. und Bzl. Aus Hydrobenzamid u. Äthylmagnesiumjodid entstehen analog *α-Phenylpropylamin* und *α,α-Diphenyldipropylamin*. Ersteres, $(C_6H_5)(C_2H_5)CH\cdot NH_2$, ist ein wasserhelles Öl, das begierig CO_2 anzieht, Kp_{16}. 99—100°, wl. in W. Chlorhydrat, $C_9H_{13}N$, HCl. Nadeln aus A., F. 194°, ll. in W. und A. — *Benzoyl-α-phenylpropylamin*, $C_{16}H_{17}ON$ = $(C_6H_5)(C_2H_5)CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln aus A., F. 115—116°, ll. in A. und Ä., wl. in W. — *α-Phenyl-b-phenylpropylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_2S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)C_2H_5$. Aus Phenylpropylamin u. Phenylsenföl. Nadeln oder Blätter aus A., F. 126—127°, sll. in h. A. und Bzl., unl. in W. — *Phenylpropylsulfamid*, $C_{15}H_{17}O_2NS$ = $(C_6H_5)(C_2H_5)CH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Mit Benzolsulfochlorid. Nädelchen aus A., F. 81°, swl. in verd. Natronlauge. — *α,α-Diphenyldipropylamin*, $[(C_6H_5)(C_2H_5)CH]_2NH$. Hellgelbes Öl, Kp_{720}. 293—294°, ll. in A. u. Ä., wl. in W. Chlorhydrat, $C_{18}H_{23}N$, HCl. Nadeln aus alkoh. Lsg. Sublimiert unzers. F. 258°, sll. in A., swl. in Wasser. — *Benzoyldiphenyldipropylamin*, $C_{25}H_{27}ON$ = $C_{18}H_{22}NCO\cdot C_6H_5$. Nädelchen aus verd. A., F. 152°, l. in A. und Ä. — *Benzolsulfodiphenyldipropylamid*, $C_{24}H_{27}O_2NS$ = $C_{18}H_{22}NSO_2\cdot C_6H_5$. Nädelchen aus A., F. 206°. — *Diphenyldipropylnitrosamin*, $C_{18}H_{22}N\cdot NO$. Rotgelbe Nadeln aus verd. A., F. 74°, ll. in A. und Ä.

Aus Hydrobenzamid und Propylmagnesiumjodid entstehen *α-Phenylbutylamin* u. *Diphenyldibutylamin*. *α-Phenylbutylamin* (*1'-Aminobutylbenzol*), $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Wasserhelles Öl, Kp_{16}. 107—109°, sll. in A. und Ä., wl. in W.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N$, HCl. Zers. sich über 250°. F. 288°, sll. in A., W., Bzl., wl. in Ä. — *Benzoylphenylbutylamin*, $C_{17}H_{19}ON = C_{10}H_{14}NCO \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln, F. 128°, l. in A. und Ä., swl. in W. — *Diphenyldibutylamin*, $[C_6H_5 \cdot CH(C_3H_7)]_2NH$. Dickes Öl, Kp_{16}. 181—184°. Chlorhydrat, $C_{20}H_{27}N$, HCl. Derbe Nädelchen aus A., F. 276°, swl. in A. und W. Aus Hydrobenzamid u. Benzylmagnesiumchlorid entstehen *Diphenyläthylamin* u. *Tetraphenyldiäthylamin*. — *Symm. Diphenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$. Helles Öl. — *Tetraphenyldiäthylamin*, $C_{28}H_{27}N = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)-]_2NH$. Zähes Öl, Kp_{16}. 266—268°. Nadeln aus verd. A., F. 99—100°, sll. in Bzl., Ä., Chlf., swl. in A., wl. in W. — *Tetraphenyldiäthylnitrosamin*, $C_{28}H_{26}ON_2$. Aus dem Amin in Eg. mit Natriumnitrit bei 60—70°. Weiße Nadeln aus A., F. 153—154°, ll. in Bzl. und h. A., swl. in Ä. Aus 20 g Hydrobenzamid, 4,8 g Magnesium und 31,6 g Brombenzol in 100 ccm Ä. entsteht neben Benzaldehyd und etwas Diphenyl *Benzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH_2$. Nitrat. Derbe Nadeln, swl. in W. und A., F. 197°. Sulfat. Derbe Nadeln, F. 210°. — *Benzoylbenzhydrylamin*, $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln, F. 172°, ll. in sd. A. u. Bzl., swl. in Ä., unl. in W. — *Benzolsulfobenzhydrylamid*, $C_{19}H_{17}O_2NS = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln, F. 182°, sll. in A., wl. in W. und Natronlauge.

Aus Hydrobenzamid und α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht Isoamarin und *α-Naphthylbenzylamin*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)CH \cdot NH_2$. Zähes Öl, Kp_{15}. 255°. Nadeln aus Ä. + PAe., F. 121°, ll. in A. und Bzl., swl. in W. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{16}N$, HCl. Weiße Nadeln aus alkoh. Lsg., F. 275°. Liefert mit Nitril das schon bekannte *Phenylnaphthylcarbinol*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)CHOH$ (F. 86°). Das als Nebenprodukt entstandene *Isoamarin* (*2-Phenyl-4,5-trans-diphenyl-4,5-dihydroimidazol*), $C_{21}H_{18}N_2$ (von nebenstehender Formel). Weiße Nadeln, F. 200°. — Chloroplatinat, $C_{42}H_{36}N_4, H_2PtCl_6$. Orangefarbige Nädelchen aus verd. A., F. 236—237° unter Zers. — *Benzoylisoamarin*, $C_{21}H_{17}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus A., F. 288°, wl. in A. Aus Anishydramid und Methylmagnesiumjodid entstand *Anisyläthylamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. Wasserhelles Öl, Kp_{12}. 127—131°. Erstarrt an der Luft zu Carbonat. Chlorhydrat, $C_9H_{13}ON$, HCl. Nadeln aus A. + Ä., F. 157°, sll. in W. und A. — Nitrat, $C_9H_{13}ON, HNO_3$. Nadeln aus W., F. 114°. — *α-Phenyl-b-anisyläthylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4OCH_3$. Aus Anisyläthylamin u. Phenylsenföl in A. Blättchen aus verd. A., F. 125,5°. — *α-Anisylpropylamin*, $CH_3OC_6H_4 \cdot CH(C_2H_5)NH_2$. Aus Anishydramid und Äthylmagnesiumjodid. Wasserhelles Öl, Kp_{12}. 136—140°. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}ON$, HCl. Nadeln aus A. + Ä., F. 217—218°, sll. in A. und W. — Nitrat, $C_{10}H_{15}ON, HNO_3$. Blättchen, F. 176°. — Saures Sulfat, $C_{10}H_{15}ON, H_2SO_4$. Nadeln aus verd. H_2SO_4, F. 214°. — *Benzoylanisylpropylamin*, $C_{19}H_{21}ON \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln aus verd. A., ll. in A. und Bzl., sll. in Ä., unl. in W., F. 118°. — *p-Methoxybenzhydrylamin*, $(C_6H_5)(CH_3OC_6H_4)CH \cdot NH_2$. Aus Anishydramid und Phenylmagnesiumbromid. Helles Öl, Kp_{12}. 202 bis 206°, ll. in A. und Ä., wl. in W. — Chlorhydrat, Nadeln, F. 194°. — Nitrat, Blätter aus W., F. 164°. — *Benzoylmethoxybenzhydrylamin*, $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5)(CH_3OC_6H_4)CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nädelchen aus verd. A., F. 174°, ll. in A. u. Ä. — *p-Methoxybenzhydrol*, $C_{14}H_{14}O_2 = (C_6H_5)(CH_3OC_6H_4)CHOH$. Aus dem Chlorhydrat des Amins mit Nitrit. Weiße Nadeln aus W., F. 58°, ll. in A., sll. in h. W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 1—20. 27/12. 1907. Erlangen. Chem. Lab. der Univ.)

POSNER.



M. Busch und **Ludwig Leefhelm**, *II. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzalalphylamine*. Die Vff. haben gefunden, daß die von den aliphatischen Aminen sich ableitenden Alkylidenverbb. außerordentlich glatt Magnesiumhalogenalkyl addieren und so sekundäre Basen liefern. — *Methyl-*

α-phenyläthylamin, $CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3)(C_6H_5)$. Aus Benzalmethylamin und Methylmagnesiumjodid. Kp_{18}. 87°. Kp_{760}. 184°. — Chlorhydrat, $C_9H_{13}N, HCl$. Nadeln. F. 173°. — *Methyl-α-phenylpropylamin*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5)(C_6H_5)$. Aus Benzalmethylamin und Äthylmagnesiumjodid. Kp_{20}. 96°. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N, HCl$. Nadeln oder Prismen. F. 153°. — *Methylbenshydrylamin* (*as-Diphenyldimethylamin*), $CH_3 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$. Aus Benzylmethylamin und Phenylmagnesiumbromid. Kp_{20}. 168°. Krystalle aus PAe. F. 40°. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N, HCl$. Nadeln. F. 238°; ll. in W. und A. — Nitrat, $C_{14}H_{15}N, HNO_3$. Blätter aus A. F. 146°. — *Äthyl-1-methylbenzylamin* (*Äthyl-α-phenyläthylamin*), $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3)(C_6H_5)$. Aus Benzaläthylamin und Methylmagnesiumjodid. Kp_{16}. 90°. Kp_{722}. 194°. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N, HCl$. Nädelchen. F. 201°. — *Äthyl-α-phenylpropylamin*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5)(C_6H_5)$. Aus Benzaläthylamin u. Äthylmagnesiumjodid. Kp_{20}. 99°. Kp_{720}. 207—208°. — *Äthylbenshydrylamin*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$. Aus Benzaläthylamin u. Phenylmagnesiumbromid. Kp_{20}. 175°. Bräunliches Öl, das sich beim Stehen dunkelrot färbt. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}N, HCl$. Weiße Nadeln aus A. F. 248°; bräunt sich gegen 240°. — Nitrat, $C_{15}H_{17}N, HNO_3$. Weiße Blättchen aus A. F. 142°. — *s-α,α-Diphenyldipropylamin*, $[(C_6H_5)(C_2H_5)CH—]_2NH$. Aus Benzalphenylpropylamin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5)(C_2H_5)$, und Äthylmagnesiumjodid. Identisch mit der in vorstehender Arbeit beschriebenen Verb. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 20—24. 27/12. 1907. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

L. Rügheimer u. P. Schön, *Über Benzylaminoacetal und Analoge*. Veranlaßt durch die Abhandlung von WOHL u. LANGE (S. 383) teilen Vff. mit, daß sie beim Erhitzen gleicher Mengen *Chloracetal* und *Benzylamin* auf 130—140° ein Basengemisch erhielten, welches unter 14 mm Druck von 60—150° unverändertes Ausgangsmaterial u. dann bei 150—160° *Benzylaminoacetal*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, übergehen ließ. Die Ausbeute an reiner, bei 153—155° sd. Base war sehr befriedigend. — Das *Veratrylamin* reagiert mit Chloracetal bereits im sd. Wasserbade; zur Darst. größerer Mengen des Amins, $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, ist das Verf. von JULIUSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 120; C. **1907**. I. 548) nicht recht geeignet, da es zwar ein sehr reines Präparat liefert, die Ausbeuten aber gering sind. Besser ist es, das *Methylvanillinoxim*, $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH : N \cdot OH$, mit Zinkstaub u. 50%ig. Essigsäure zu reduzieren; man erzielt dann 70% Veratrylamin vom Kp_{14}. gegen 160° als stark basisches, mit Wasserdampf nur schwer flüchtiges Öl. — Als hauptsächlichstes Nebenprod. tritt das *Diveratrylamin*, $[(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2]_2NH$, auf, ein in der Kältemischung erstarrendes, unter 14 mm Druck oberhalb 250° überdest. Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 17—18. 18/1. 1908. [31/1. 1907.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

H. Ley und **O. Erler**, *Über Salz- und Komplexsalzbildung bei hydroxylhaltigen organischen Säuren*. 1. Kupfersalze der Phenolcarbon- u. Phenolsulfosäuren. Gewöhnlich sind Schwermetallsalze mit sauerstoffhaltigen Anionen stärker dissoziiert, wenn auch die S. stärker dissoziiert ist. Ausnahmen davon wurden beobachtet bei tautomeren reagierenden SS. und bei Oxysäuren. Außerdem ist die Frage nach der Konstitution der Cuprisalzlsgg. der aliphatischen Oxysäuren noch nicht befriedigend gelöst. In der Erwartung, daß bei SS. mit phenolartiger Hydroxylgruppe die Entscheidung leichter sein würde, haben die Vff. die Kupfersalze solcher SS. untersucht und gefunden, daß die n. Cu-Salze dieser SS. stark dissoziiert sind im Gegensatz zu den Cuprisalzen der aliphatischen Oxysäuren, und daß durch Einw. von NH_3 auf die n. Salze Komplexsalze entstehen, in denen das Cu je nach Stellung des Hydroxyls bald Bestandteil des Anions, bald des Kations ist. — Das Kupfersalz der *p-Phenolsulfosäure* zeigt das Verhalten starker SS., die verd. Lsg.

des o-Salzes ist gelbgrün, und zwar, weil die Tendenz zur B. eines basischen Salzes diesem an sich stark dissoziierten Salze eigen ist, so daß folgender hydrolytischer Gleichgewichtszustand anzunehmen ist:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right)_2Cu + H_2O \rightleftharpoons C_6H_4\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}>Cu + C_6H_4(OH)SO_3H.$$

Das basische Salz ist kaffeebraun, in Lsg. gelb. Analoges gilt für die Salze des o- und p-Kresols. Das Kupfersalz der p- und m-Phenolcarbonsäuren ist in W. swl., und nur das Kupfersalz ließ sich in Lsg. untersuchen. Es ist den Werten der elektrischen Leitfähigkeit nach weniger dissoziiert als die der Sulfosäuren und in wss. Lsg. grün. Die Tendenz des Phenolhydroxyds, sich an der Salzbildung zu beteiligen, äußert sich besonders bei der Einw. von NH_3 auf die o-Phenolcarbonate und -sulfonate. In der ortho-Reihe ist die Tendenz zur B. grüner, anionischer Komplexe sehr groß, in der para-Reihe entstehen bei geringen NH_3-Konzentrationen ebenfalls anionische Komplexe von anscheinend geringer Beständigkeit, bei erhöhter NH_3-Konzentration werden die Cu-Ionen unter B. blauer, kationischer Komplexe verbraucht. Die m-Salze geben bei geringen NH_3-Konzentrationen eine intensiv grüne Lsg. und erst bei sehr viel höherer NH_3-Konzentration tiefblaue. Die Py- (Pyridin-) Verbb. zeigen große Übereinstimmung mit den NH_3-Verbb. Es ist bei den Oxybenzolcarbonaten und Sulfonaten das H-Atom der o-Hydroxylgruppe von schwächster Dissoziationstendenz, und gleichzeitig entstehen durch Substitution dieses H durch Cu in Ggw. von HO' bestimmter Konzentration besonders stabile anionische Komplexe.

Salze der o- und p-Phenolsulfosäure. Die Darst. der Salze geschah durch Versetzen der Bariumsalze mit $CuSO_4$. Aus der über kons. H_2SO_4 im Vakuumexsiccator zuletzt eingeengten Fl., die durch Umsetzung der ersten Fraktion Bariumsulfophenolat erhalten war, fiel zuerst hellblaues p-Salz, und erst bei weiterem Eindampfen resultierte smaragdgrünes o-Salz in sechsseitigen Tafeln. Das p-Salz bildet übereinstimmend mit den Angaben von FREUND und POST ein Hexahydrat in hellblauen Nadeln oder mit 10 Mol. W. leicht verwitternde Tafeln. Das o-Hydrat krystallisiert mit 4 Mol. W. Beide Salze weisen in der Leitfähigkeit und in der Gefrierpunktserniedrigung geringe Unterschiede auf. Bei der Einw. von NH_3 auf die Salze entstanden die folgenden: Braunes *Kupfer-o-phenolsulfonat*, $C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3 \cdot Cu \cdot 2H_2O$. B. aus dem o-Salz, gel. in wenig W. + NH_3, braune Nädelchen, die sich beim Erhitzen stark aufblähen, in W. swl. sind. — Komplexes, grünes *Ammoniumsalz der Kupferphenol-o-sulfosäure*, $C_6H_4\begin{matrix}OCu \cdot OH\\SO_3H(NH_3)_2\end{matrix} \cdot 2H_2O$. B. aus dem vorigen durch kons. NH_3, smaragdgrüne, prismatische, in k. W. wl. Nadeln. — *Ammoniakat des Kupfer-p-phenolsulfonats*, $[C_6H_4(OH)SO_3]_2 \cdot Cu \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$. B. aus einer kons. Lsg. des p-Salzes mit überschüssigem kons. NH_3, dunkelblaue, fast violette, in W. mit grünblauer Farbe l. Nadeln. — *Pyridiniumsalz der o-Kupferphenolsulfosäure*. B. aus dem o-phenolsulfosaurem Salz mit Py, olivgrüne, prismatische, in k. W. mit gelber Farbe l. Salze. — *Pyridinverb. des Kupfer-p-phenolsulfonats*, $(C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3)_2Cu \cdot 4C_5H_5N$. B. aus dem p-Salz mit Py, blaue, feine Nädelchen. — *Basisches Kupferkresol-o-sulfonat*, $C_7H_6 \cdot O \cdot SO_3 \cdot Cu$. Gelbgrüne, kleine Blättchen. — *Komplexes, grünes Ammoniumsalz der Kupfer-o-kresol-o-sulfosäure*, $C_7H_6 \cdot O \cdot Cu(OH) \cdot SO_3NH_4(NH_3)$. B. aus der wss. Lsg. des Kupfer-o-kresolsulfonats + NH_3, dunkelgrüne, rhombische Tafeln. — *Ammoniakat des Kupfer-o-kresol-p-sulfonats*, $[C_7H_6(OH)(SO_3)]_2 \cdot Cu \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$. Saphirblaue, rhombische Tafeln. — *Pyridiniumsalz der o-Kupferkresolsulfosäure*, $C_7H_6 \cdot O \cdot CuOH \cdot SO_3H \cdot 2Py$. B. aus der Lsg. des o-kresol-o-sulfosauren Cu + Py, dunkelolivgrüne Nädelchen. — *Pyridinverb. des Kupferkresol-p-sulfonats*, $(C_7H_7O_4S)_2Cu \cdot 4Py$. B. aus dem Cu-o-kresol-p-sulfonat in

alkoh.-wss. Lsg. + Py im Überschuß, dunkelblaue Nadeln. — *Kupfersalz der Salicylsäure*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 4H_2O$. B. durch Vermischen von Ba-Salicylat + $CuSO_4$ unter 70°, hellblaue Nadeln mit $4H_2O$, deren wss. Lsg. stark dissoziiert ist. — *Kupfersalz der p Oxybenzoesäure*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 6H_2O$. Krystallisiert in hellblauen Nadeln. — *Kupfersalz der m-Oxybenzoesäure*, wl., grünblaue Nädelchen mit 1 Mol. H_2O. — *Ammoniumsalz der Kupfersalicylsäure*, $Cu(OC_6H_4CO_2NH_4)_2 \cdot 2H_2O$. Blaugrüne Nädelchen. — *Natriumsalz der Kupfersalicylsäure*, $Cu(OC_6H_4CO_2Na)_2 \cdot 4H_2O$. B. durch Lsg. von Na-Salicylat, $CuSO_4$ und Zusatz von NaOH bis zur Lsg. der Fällung, olivgrüne Blättchen. — *Ammoniakverb. des basischen Kupfersalicylats*, $Cu(OH)O \cdot C_6H_4CO_2H \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$. Tiefdunkelblaue, prismatische Nadeln, die sich in W. unter Zers. lösen. — *Pyridinverb. des Kupfersalicylats*, $Cu(C_6H_4 \cdot OH \cdot CO_2)_2 \cdot 2Py$. Hellblaue, säulenförmige, in W. fast unl. Nadeln. — *Ammoniakat des Kupfer-p-oxybenzoats*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 2NH_3$. B. aus p-oxybenzoesaurem Kupfer mit überschüssigem NH_3, dunkelblaue Blättchen, die in W. und A. wl. sind. Die Lsgg. mit geringer NH_3-Konzentration sind intensiv grün und enthalten höchstwahrscheinlich einen anionischen Komplex, die Lsgg. mit kons. NH_3 sind blau und enthalten ein Kation $(Cu \cdot n\,NH_3)$. — *Pyridinverbindung des Kupfer-p-oxybenzoats*, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 2Py$. B. durch Behandeln des trockenen Cu-p-oxybenzoats mit alkoh. Py-Lsg., hellblauviolette, in A. mit grüner Farbe l. Nädelchen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 401—21. 18/1. 1908. [7/12. 1907.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Heinrich Brunner und **Rudolf Mellet**, *Über die Bildung organischer Nitroverbindungen durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung.* Der eine der Vff. hat schon früher (BRUNNER, Chem.-Ztg. **28**. 1124; C. **1905**. I. 32) kurz angegeben, daß die früher von ihm angenommene *Isosalicylsäure* nicht existiert, u. daß ihre angeblichen Rkk. auf die B. von Nitrokörpern bei der Einw. von ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. zurückzuführen sind. Ein näheres Studium der aus Salicylsäure und Salicylaldehyd so entstehenden Nitroverb. war sehr schwierig, weil diese Verb. nur in äußerst geringer Menge entsteht, und die Bedingungen der Rk. sich nicht feststellen ließen. Schließlich gelang es, mit Hilfe der Bariumsalze folgende beiden Verbb. zu isolieren. — *3-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_2(COOH)^1(OH)^2(NO_2)^3$. Weiße Nadeln mit Krystallwasser. F. wasserfrei 144°. $FeCl_3$ gibt blutrote Färbung. — *5-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_2(COOH)^1(OH)^2(NO_2)^5$. Weiße Nadeln ohne Krystallwasser. F. 228°. $FeCl_3$ gibt blutrote Färbung, Natronkalk beim Erhitzen Indophenolrk. Auf ein näheres Studium der aus anderen Verbb. entstehenden Nitrokörper mußte verzichtet werden. Vff. nehmen an, daß es sich nicht um direkte Nitrierung, sondern um Oxydation primär entstehender Aminoverbb. handelt, doch gelang es nicht, Beweise hierfür zu erbringen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 25—33. 27/12. 1907. Lausanne. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

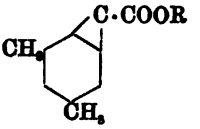
Gabriel Bertrand, *Einwirkung der Tyrosinase auf einige, dem Tyrosin nahestehende Körper.* Vf. hat zunächst eine Reihe von Abbauprodd. des Tyrosins der Einw. der Tyrosinase unterworfen u. gefunden, daß sämtliche untersuchten Verbb., welche durch das Enzym eine Oxydation erfuhren, eine freie Phenolgruppe enthielten. Es wurden oxydiert: *p-Oxyphenyläthylamin*, *p-Oxyphenylmethylamin*, *p-Oxyphenylamin*, *p-Oxyphenylpropionsäure*, *p-Oxyphenylessigsäure*, *p-Oxybenzoesäure*, *p-Kresol*, *Phenol*, dagegen gaben die charakteristische Rot-, bezw. Schwarzfärbung nicht: Phenylalanin, Phenyläthylamin, Phenylmethylamin, Phenylaminoessigsäure, Phenylpropionsäure, Phenylessigsäure, Alanin, Glykokoll etc. Die Länge u. Natur der Seitenkette des Tyrosins hat nur einen sekundären Einfluß auf die Oxydierbarkeit durch die Tyrosinase, solange sie nicht zu sauer oder zu basisch ist. So tritt eine Oxydation (Rotfärbung) durch die Tyrosinase ebenfalls ein beim *Äthyltyrosin*,

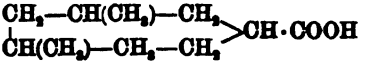
Chloracetyltyrosin und *Glycyltyrosin*. — Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob in den Proteinstoffen, auf welche die Tyrosinase nicht direkt wirkt, die Phenolgruppe noch frei ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1352—55. [23/12.* 1907.].) DÜSTERB.

Eduard Buchner und **Konrad Delbrück**, *Diazoessigester und m-Xylol*. Vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 2377) haben CURTIUS und BUCHNER gezeigt, daß Diazoessigester mit aromatischen KW-stoffen Prodd. liefert, die den Phenylessigestern isomer sind. Es wurde dann später bewiesen, daß das primäre Einwirkungsprod. als Derivat eines bicyclischen Ringsystems erscheint, bestehend aus einem Sechs- und einem Dreiring, deren Peripherie einen Siebenring vorstellt. Mit bezug auf das Caron war der aus Bzl. und Diazoessigester entstehende Körper als *Norcaradiencarbonsäureester* bezeichnet worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3454; C. **1901**. I. 112. 1155) und in ihm die drei vorhandenen Einzelringsysteme nachgewiesen worden. In der vorliegenden Arbeit werden die Substanzen beschrieben, die aus Diazoessigester und m-Xylol entstehen. Durch einfaches Kochen von Diazoessigester mit der zehnfachen Menge des KW-stoffes entsteht ein Rohprod. nach folgender Gleichung:

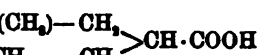
$$C_6H_4(CH_3)_2 + N_2 : CH \cdot CO_2C_2H_5 = C_6H_4(CH_3)_2 : CH \cdot CO_2C_2H_5 + N_2.$$

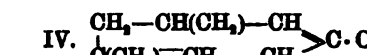
Das entstehende Prod. ist seinem ganzen Verhalten nach *3,5-Dimethylnorcaradien-7-carbonsäureester* (I.). Bei der Verseifung desselben entsteht neben öligen Prodd. eine S., $C_{10}H_{12}O_2$. Dieselbe liefert ein Hexahydroprod., $C_{10}H_{18}O_2$, das keine Doppelbindung mehr enthält und ein Siebenringderivat sein muß. Die S. $C_{10}H_{12}O_2$ liefert mit HBr *1,3-Dimethylphenyl-4-essigsäure* Die hexahydrierte S. $C_{10}H_{12}O_2$ ist demnach (siehe das Original) *3,5-Dimethylcycloheptan-7-carbonsäure* (II.). Die ent-

I. 

II. 

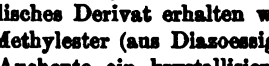
sprechende tetrahydrierte S. $C_{10}H_{16}O_2$ muß nach verschiedenen Überlegungen die *Δ^3-3,5-Dimethylcyclohepten-7-carbonsäure* (III.) und die dihydrierte Säure $C_{10}H_{14}O_2$ *$\Delta^{3,6}$-3,5-Dimethylcycloheptadien-7-carbonsäure* (IV.) sein. Hieraus u. aus dem Über-

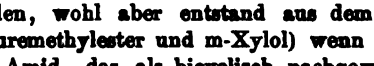
III. 

IV. 

gang in 1,3-Dimethylphenyl-4-essigsäure muß die S. $C_{10}H_{12}O_2$ die Formel V. haben, also *$\Delta^{1,3,5}$-3,5-Dimethylcycloheptatrien-7-carbonsäure* sein.

Aus dem 3,5-Dimethylnorcaradien-7-carbonsäureäthylester konnte kein krystallisiertes, bicyclisches Derivat erhalten werden, wohl aber entstand aus dem entsprechenden Methylester (aus Diazoessigsäuremethylester und m-Xylol) wenn auch in schlechter Ausbeute ein krystallisiertes Amid, das als bicyclisch nachgewiesen werden konnte. Hiernach u. nach dem ganzen übrigen Verhalten ist das primäre Prod. der *$\Delta^{3,6}$-3,5-Dimethylnorcaradien-7-carbonsäureester* (VI.). Bezüglich der eingehenden Diskussion der einzelnen Formel muß auf das Original verwiesen werden.

V. 

VI. 

Experimenteller Teil. *Dimethylnorcaradiencarbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_2$ (VI.). 500 g m-Xylol und 50 g Diazoessigsäureäthylester werden 4 Stdn. gekocht

und im Vakuum destilliert. Fast farbloses Öl. Kp_{10}. 125—135°. Färbt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme gelb. Ist anscheinend ein Gemisch von Isomeren. — *3,5-Dimethylnorcaradienbarbonsäureamid*, $C_{10}H_{13}ON$. Aus dem mit Diazoessigsäuremethylester bei 115—120° analog dargestellten Methylester beim Schütteln mit bei 0° gesättigtem Ammoniak. Farblose Nädelchen aus h. W. F. 142°. Gibt mit kons. H_2SO_4 keine Färbung. — *1,3-Dimethylphenyl-4-essigsäure*. Beim Kochen des vorstehenden Amids mit 30%iger H_2SO_4. Farblose Nadeln aus W. F. 105°. — *$\Delta^{1,3,4}$-3,5-Dimethylcycloheptatrien-7-carbonsäure* entsteht aus demselben Amid beim Kochen mit 5%iger Natronlauge. Gelbliche Blättchen aus verd. A. F. 151°; swl. in h. W. Gibt mit kons. H_2SO_4 starke Gelbfärbung. Bei längerem Erhitzen mit Natronlauge erniedrigt sich der F. wahrscheinlich durch Verschiebung einer Doppelbindung. — *$\Delta^{1,2,5}$-3,5-Dimethylcycloheptatrien-7-carbonsäure*, $(CH_3)_2C_7H_8 \cdot COOH$ (V.). Aus 10 g rohem Dimethylnorcaradiencarbonsäureäthylester bei 4—5-stdg. Kochen mit 200 ccm 6%iger Natronlauge. Flache, gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 148°. Gibt mit kons. H_2SO_4 starke Gelbfärbung. Blei-, Ferro-, Cupri-, Zink- u. Silbersalz sind wl. — $C_{10}H_{11}O_2Ag$. Nädelchen aus h. W. Hygroskopisch. — *Amid*, $C_{10}H_{13}ON$. Die S. wird in das ölige Chlorid übergeführt und in kons. Ammoniak eingetragen. Nädelchen aus W. oder Ä. F. 107°; l. in kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Dibromid der $\Delta^{1,2,5}$-3,5-Dimethylcycloheptatrien-7-carbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_2Br_2$. Aus der S. und Brom in Eg. Weißes Krystallpulver aus Ä. Färbt sich bei 100° gelb und zers. sich bei 185° — *1,3-Dimethylphenyl-4-essigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Dimethylcycloheptatriencarbonsäure mit Bromwasserstoff in Eg. beim Erwärmen. Farblose Nädelchen aus W. F. 105°. — *Amid*, $C_{10}H_{13}ON$. Mit Hilfe des Chlorids dargestellt. Farblose Nadeln aus W. F. 183°.

$\Delta^{2,5}$-3,5-Dimethylcycloheptadien-7-carbonsäure, $(CH_3)_2C_7H_7 \cdot COOH$ (IV.). Aus 2 g Dimethylcycloheptatriencarbonsäure in 100 ccm Sodalsg. mit 40 g 3%ig. Natriumamalgam und CO_2 in der Kälte. Farblose Nädelchen aus verd. A. F. 123°. Gibt keine Färbung mit kons. H_2SO_4. — *Amid*. Aus dem öligen Chlorid und kons. Ammoniak. Farblose Blättchen aus W. F. 101°. Verharzt allmählich an der Luft. — *Dibromid*. Aus der S. und Brom in Eg. Krystalle aus Ä. Zers. sich bei 175°. — *Δ^{2}-3,5-Dimethylcycloheptadien-7-carbonsäure*, $(CH_3)_2 \cdot C_7H_9 \cdot COOH$ (III.). Aus 2 g Dimethylcycloheptadiencarbonsäure in Soda u. 100 ccm W. beim Kochen mit 50 g 3%ig. Natriumamalgam unter CO_2-Einleiten. Krystalle aus verd. A. F. 80°. — Na-Salz. Schüppchen; wl. in Natronlauge. — *Amid*. Über das Chlorid dargestellt. Blättchen aus h. W. F. 167—168°. — *3,5-Dimethylcycloheptan-γ-carbolacton*, $(CH_3)_2C_7H_{10}<\begin{matrix}CO\\|\\O\end{matrix}$. Aus 1 g Dimethylcycloheptencarbonsäure und 4 g Bromwasserstoff-Eg. bei 100°. Prismen aus PAe. F. 76°; unl. in Soda u. Natronlauge. Entsteht auch aus der S. beim Kochen mit 50%iger H_2SO_4 und Eg. — *3,5-Dimethylcycloheptan-7-carbonsäure*, $(CH_3)_2C_7H_{11} \cdot COOH$ (II.). Aus 2 g Dimethylcycloheptadiencarbonsäure beim Kochen mit 80 g Amylalkohol und 8 g Natrium. Nicht erstarrendes Öl. — $C_{10}H_{17}O_2Ag$. Gelbliche Blättchen aus W. — *Amid*, $C_{10}H_{19}ON$. Aus dem Chlorid. Weiße Nadeln aus W. F. 151°. (Liebigs Ann. **358**. 1—35. 6/12. [25/10.] 1907. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.) Posner.

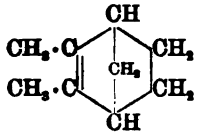
F. W. Semmler u. K. Bartelt, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Derivate und Konstitution des Santens)*. (Fortsetzung von S. 365.) Der *π-Norcampher* liefert mit Benzaldehyd in Natriumäthylat enthaltender, gut gekühlter alkoh. Lsg. eine ölige *Benzalverb.*, Kp_{10}. 182—184°, D^{20}. 1,041; n_D = 1,57516; Mol.-Refrakt. 71,77, ber. für $C_{16}H_{18}O_4$ 68,04. — Wird diese in Acetonlsg. mit der 4 Atomen O entsprechenden Menge $KMnO_4$ oxydiert, so entsteht in geringer Aus-

beute ein bei 105° schm. Körper vom Kp_{16}. 121—127°, der vielleicht das *Norcamphochinon*, $C_9H_{12}O_2$, darstellt; das Hauptprod. ist ein Säuregemisch, aus dem man nach Entfernung der Benzoesäure als Methylester die *π-Norcamphersäure*, $C_9H_{14}O_4$, isolieren kann. Krystalle aus W.; F. 170—171°. — *Dimethylester*, $C_{11}H_{18}O_4$. Kp_9. 120—123°; D^{20}. 1,078; n_D = 1,46459; Mol.-Refrakt. 54,79, ber. 54,23. — Bei ½-stdg. Kochen mit 5 Tln. Acetanhydrid geht die *π-Norcamphersäure* in ihr *Anhydrid*, $C_9H_{12}O_3$, über; Blättchen aus A., F. 107°. — Das *π-Norcampheroxim*, $C_9H_{14}:N\cdot OH$, wurde durch 12-stdg. Digerieren des Ketons mit Hydroxylamin + $NaHCO_3$ in A. von 50° dargestellt; Kp_9. 116—120°; D^{20}. 1,012; n_D = 1,49856; Mol.-Refrakt. 44,36, ber. 43,37. — Durch Na + A. ließ sich das Oxim zum *π-Norbornylamin*, $C_9H_{17}N$, reduzieren, das beim Abkühlen erstarrt, in der Handwärme jedoch schon wieder fl. wird; Kp_{16}. 69°; D^{20}. 0,9163; n_D = 1,47642; Mol.-Refrakt. 42,78, ber. 42,82. — Pikrat, F. 208°. — Das Oxalat zers. sich bei 280°. — Das beim Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg. der Base ausfallende Chlorhydrat ist luftbeständig und schm. bei 272° unter Zers. — Durch ½-stdg. Kochen mit der 7-fachen Menge 25%ig. H_2SO_4 geht das Oxim in *π-Norcampholensäurenitril*, $C_9H_{13}N$, über; Kp_9. 82—83°; D^{20}. 0,950; n_D = 1,4720; Mol.-Refrakt. 39,79, ber. 39,23. — Bei 2-tägigem Verseifen mit alkoh. Kali ergibt das Nitril etwa 50% der Theorie an *π-Norcampholensäure*, $C_9H_{14}O_2$; Kp_{16}. 132—134°; D^{20}. 1,014; n_D = 1,47936; Mol.-Refrakt. 43,13, ber. 42,74.

Bei der Einw. von PCl_5 auf in PAe. gel. Norborneol erhält man fast die quantitative Menge *Norbornylchlorid*; F. 59—61°; Kp_{16}. 72—73°; D^{20}. 1,010; n_D = 1,48422. — Mit alkoh. Kali spaltet das Chlorid sehr leicht 1 Mol. HCl ab unter Umwandlung in ein *Norcamphen*, C_9H_{14}; Kp_{16}. 33—35°; D^{18}. 0,8677; n_D = 1,46658; Mol.-Refrakt. 38,95, ber. 38,93. — Daß dieser KW-stoff mit dem *Santen* identisch ist, folgt auch aus seiner leichten Überführbarkeit in das *Diketon* $C_9H_{14}O_2$ durch Oxydation mit Ozon; arbeitet man in Acetonlsg. und oxydiert mit der 2 Atomen O entsprechenden Menge $KMnO_4$, so ist die Ausbeute an Diketon (Kp_{16}. 119—124°; D^{18}. 1,031; n_D = 1,47250) fast quantitativ, da sich hierbei gleichzeitig nur geringe Mengen einer bei 149—151° schm., noch nicht näher unters. S. bilden. — Durch ½-stdg. Kochen mit Ameisensäure geht das Santen glatt in *π-Norbornylformiat*, $C_{10}H_{16}O_2$, über; Kp_9. 82—84°; D^{20}. 1,010; n_D = 1,46559; optisch inaktiv, sonst identisch mit der früher aus Teresantalsäure + Ameisensäure hergestellten Substanz. Beim Verseifen des Formiats mit KOH resultierte ein Alkohol vom Kp_9. 86—88°, der in seinen Eigenschaften durchaus dem *π-Norborneol* aus Teresantalsäure entsprach, aber ebenso wie letzterer ein Gemisch zweier isomerer Formen darstellen dürfte, die im gleichen Verhältnis zueinander stehen, wie Isoborneol u. Borneol. — Aus der *Oxycamphenilansäure* haben Majewski u. Wagner (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **29**. 124; C. **97**. I. 1056) durch H_2O-Abspaltung eine S. $C_{10}H_{14}O_2$ vom F. 147,5—148° erhalten, während Moycho u. Zienkowski (Liebigs Ann. **340**. 52; C. **1905**. II. 550) bei der trockenen Dest. des gleichen Materiales neben dieser *Dehydrooxycamphenilansäure* genannten Substanz noch einen KW-stoff C_9H_{14}, vom Kp. 137,5—138,5° beobachteten, den sie für das von Jagelki (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1498; C. **99**. II. 207) aus dem Camphenilon gewonnene *Camphenilen* ansehen. Vff. halten es für nicht ausgeschlossen, daß die Dehydrooxycamphenilansäure mit der Teresantalsäure, und der KW-stoff mit dem Santen zu identifizieren sein wird.

Ihre bisher erzielten Resultate fassen Vff. dahin zusammen, daß die Teresantalsäure, wie auch das Santen in naher Beziehung zur Camphenreihe, bezw. zu einem bicyclischen [1,2,2]-Heptansystem, stehen müssen; die *Teresantalsäure* ist jedoch tricyclisch und das Santen bicyclisch-einfach ungesättigt, wobei in letzterem die Lage der Doppelbindung noch aufzuklären bleibt. *π*-Borneol und *π*-Isoborneol

sind sekundäre Alkohole, die bei der Oxydation das Keton π-Norcampher und bei der Dehydration das Norcamphen = Santen ergeben, aus welchem sie durch Einw. von Ameisensäure zurückerhalten werden können. Das *Santenol* von ASCHAN (S. 461) muß mit einem dieser Alkohole identisch sein. Neben der früher aufgestellten Santenformel ziehen Vff. jetzt auch noch die nebenstehende in Betracht, für welche die B. einer Dicarbonsäure $C_7H_{12}O_4$ (F. 86°) bei der Oxydation des Diketons $C_9H_{14}O_2$ spricht. — Der Name „Norcampher" soll nur bedeuten, daß die Verb. eine Methylgruppe weniger enthält als der Campher, jedoch wahrscheinlich keine *gem*-Dimethylgruppe; die Frage nach der Stellung des Carbonyls ist noch völlig offen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 125—30. 18/1. [7/1.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.



O. Wallach, I. *Über die Synthese eines mit β-Pinen verwandten Kohlenwasserstoffs aus Nopinon.* — II. *Über die Synthese homologer Verbindungen der Dipentenreihe.* — III. *Über Synthesen in der Terpinenreihe.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**. 375—91. — C. **1907**. II. 1976.) HELLE.

O. Wallach, IV. *Über die Synthese von Anethol aus Anisaldehyd und von Isosafrol aus Piperonal.* — V. *Über das Vorkommen von Sabinen im Ceylon-Cardamomenöl und im Majoranaöl.* — VI. *Über isomere Camphene und eine neue Camphencamphersäure.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**. 391—99. — C. **1907**. II. 1979.) HELLE.

O. Wallach, VII. *Über Kondensationsprodukte cyclischer Ketone mit aromatischen Aldehyden* (mitbearbeitet von **H. Mallison** u. **K. von Martius**). Zur Aufklärung verschiedener auffallender Beobachtungen bei der Kondensation von Terpenketonen mit Benzaldehyd hat Vf. das *Verhalten cyclischer Ketone bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden* eingehend untersuchen lassen. Zur Unters. gelangten von Ketonen: *Cyclopentanon*, *1,2-Methylpentanon*, *aktives 1,3-Methylpentanon*, *Hexanon*, *1,2-Methylhexanon*, *inaktives* und *aktives 1,3-Methylhexanon*, *1,4-Methylhexanon* und *Heptanon*, die mit *Benzaldehyd*, *o-*, *m-* und *p-Nitrobenzaldehyd*, *Dimethyl-p-aminobenzaldehyd*, *o-* und *p-Chlorbenzaldehyd*, *Anisaldehyd*, *Zimtaldehyd*, *Piperonal* und *Cuminol kondensiert* wurden. Die Versuchsbedingungen wurden, um Vergleiche zu ermöglichen, möglichst gleichartig gestaltet, und zwar wurden gewöhnlich zur Einleitung der Kondensation zu einer alkoh. Lsg. des Keton-Aldehydgemisches 3 bis 5 Tropfen 8—10%iger NaOH hinzugefügt; wenn nach Verlauf von 12—24 Stdn. noch keine Kondensation zu bemerken war, wurden einige weitere Tropfen NaOH zugegeben. Bei den benachbart zum CO methylierten Ketonen wurden auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Aldehyd, in allen anderen Fällen auf 1 Mol. Keton 2 Mol. Aldehyd verwendet. Von allgemeinen Resultaten hat sich dabei bisher folgendes ergeben:

1. Bei Anwendung reiner, orthoständig substituierter Ketone (also 1,2-Methylpentanon und -hexanon) wurde mit keinem der genannten Aldehyde Kondensation erzielt; man kann daher die genannten Ketone auf diese Weise von anderen trennen und sie so reinigen.

2. Einen Einfluß auf die Kondensationsmöglichkeit vermag auch die räumliche Konfiguration auszuüben, denn bei Anwendung von optisch-aktivem 1,3-Methylhexanon blieb z. B. die Kondensation mit den gechlorten Benzaldehyden unter denselben Bedingungen aus, unter denen sie bei dem inaktiven Keton leicht eintrat. Ferner ist bemerkenswert, daß sich die Kondensationsprodd. des aktiven u. inaktiven 1,3 Methylhexanons mit 2 Mol. Aldehyd meist sehr wenig im F. unterscheiden,

ausgenommen sind allein die Kondensationsprodd. mit m- und p-Nitrobenzaldehyd, die sich daher zur Unterscheidung der optisch verschiedenen Modifikationen des Ketons besser als andere Derivate eignen.

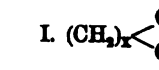
3. Auffallend verschieden verhalten sich bei der Kondensation die drei *Nitrobenzaldehyde*, denn unter den angegebenen Bedingungen geht m-Nitrobenzaldehyd außerordentlich leicht Kondensation ein, viel schwerer schon p-Nitrobenzaldehyd, u. o-Nitrobenzaldehyd reagiert gar nicht; daß aber zu diesem negativen Ergebnis nicht nur die o-Stellung des Substituenten, sondern auch dessen Natur beiträgt, geht daraus hervor, daß o-Chlorbenzaldehyd in der gewünschten Weise reagiert, dagegen sind alle drei Aldehyde in gleicher Weise gegen überschüssiges Alkali bei der Kondensation empfindlich, es entstehen dann dunkel gefärbte Lgg., aus denen Krystallisiertes nicht zu gewinnen ist.

4. Die Kondensationsfähigkeit mit Benzaldehyd nimmt, bei gleichen Versuchsbedingungen, vom Pentanon zum Heptanon hin merklich ab; dabei spielt aber mehr die Löslichkeit des Kondensationsprod. (bezw. die Natur des Aldehyds) eine Rolle, als die Unfähigkeit der höheren Ringketone zur Kondensation an sich, denn Heptanon reagiert sehr schnell mit Zimtaldehyd u. auch viel schneller mit m-Nitrobenzaldehyd als mit Benzaldehyd, während Anisaldehyd und Piperonal sich dem Benzaldehyd ähnlich verhalten.

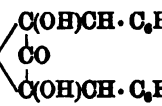
5. Eine große Rolle spielen die Bedingungen, unter denen die Kondensation eingeleitet wird. Kondensiert man nämlich Benzaldehyd in äußerst verd., wss. Lg. (ohne A.) und bei Ggw. eines Überschusses von Keton, so lassen sich in einigen Fällen die ersten Prodd. der Kondensation, die Aldole, sowohl das Mono- (I.), wie das Dialdol (II.), fassen; es sind das farblose, beim Erhitzen im Vakuum sich zers. Verbb., die beim Erwärmen mit Eisessig in die Komponenten zerfallen unter gleichzeitiger B. der normalen Benzylidenverb. u. verharzter Kondensationsprodd. Auch beim Kochen der Aldole mit Acetanhydrid erfolgt zunächst Hydrolyse, dann aber wieder partielle Vereinigung zu den gelben Benzylidenverbb. Von solchen Aldolen (mit Benzaldehyd) sind bisher in reinem Zustande dargestellt worden: vom Cyclohexanon das *Monoaldol*, F. 101—102°, und das *Dialdol*, F. 161—162°; vom inaktiven 1,3-Methylhexanon das *Monoaldol*, F. 106—107°, und vom 1,4-Methylhexanon ebenfalls das *Monoaldol*, F. 127°. Aktives u. inaktives 1,3-Methylhexanon verhalten sich bei der Kondensation wiederum deutlich verschieden; von dem aktiven Keton hat sich ein gut definiertes Aldol noch nicht gewinnen lassen.

6. Wenn die Kondensation in alkoh.-alkal. Lg. nicht gelingt, so darf daraus nicht geschlossen werden, daß sie überhaupt unmöglich sei; es hat sich nämlich ergeben, daß sich Ringketone und Aldehyde auch mit Hilfe von überschüssiger Ameisensäure (98%ig. oder wasserfrei) kondensieren lassen; so liefern Pentanon, Hexanon, i-1,3-Methylhexanon u. 1,4-Methylhexanon (je 1 Mol.) mit 2 Mol. o-Nitrobenzaldehyd normale Kondensationsprodd. Essigsäureanhydrid erwies sich als weniger zu diesem Zwecke geeignet. In manchen Fällen läßt sich die Kondensation ebenso gut mit 10%iger KCN-Lg. wie mit verd. NaOH einleiten.

7. Bemerkenswert sind die Farbenrkk., welche die sämtlich hell bis tiefer gelb, bezw. orange gefärbten Kondensationsprodd. der allgemeinen Formel III. beim

I. 

II.

III. 

Lösen in kons. H_2SO_4 geben; diese werden nämlich kaum beeinflußt durch die Natur des Ketons, in hohem Maße aber durch die spezifische Natur (weniger durch die räumliche Stellung) des im angewandten Aldehyd vorhandenen Substituenten.

Die analog zusammengesetzten Pentanon-, Hexanon- und Heptanonkondensationsprodd. verhalten sich also ganz gleich; aber es lösen sich in kons. H_2SO_4 die mit Benzaldehyd und den Nitrobenzaldehyden dargestellten Kondensationsprodd.: gelb, die Anisaldehydderivate: rot, die Piperonalderivate: carminrot u. die Zimtaldehydderivate: violett.

In nachstehender Tabelle sind die FF. der nunmehr bekannten Kondensationsprodd. der Ketone mit 2 Mol. Aldehyd angegeben. Ein Strich — gibt an, daß unter den gewählten Bedingungen mit NaOH keine Kondensation zu erreichen war; die eingeklammerten [ ] Zahlen in der Reihe des o-Nitrobenzaldehyds beziehen sich auf die FF. der mittels Ameisensäure erhaltenen Verbb.:

	Pentanon	1,2-Methylpentanon	1,3-Methylpentanon (aktiv)	Hexanon	1,2 Methylhexanon	1,3-Methylhexanon (inaktiv)	1,3-Methylhexanon (aktiv)	1,4 Methylhexanon	Heptanon
1.	191°	—	149—151°	117°	—	122°	128°	98—99°	107—108°
2.	— [170,5°]	—	—	— [142°]	—	—	— [129°]	— [153°]	—
3.	210—214°	—	150°	190°	—	158°	129°	153°	173°
4.	230—233°	—	149°	205°	—	206°	172°	204°	209°
5.	292°	—	230,5°	244°	—	—	(109°)	212—214°	
6.	157,5°	—	—	112°	—	138°	—	121,5°	
7.	226,5°	—	—	146,5°	—	150°	—	161°	
8.	215°	—	193,5°	159°	—	114°	111°	141—142°	128—129°
9.	222,5°	—	153,5°	180°	—	135°	150,5°	163—164°	198°
10.	257°	—	159°	189°	—	144,5°	148°	166,5°	137°
11.	145,5°	—	126°	151°	—	93°	97—98°	112,5°	

1. Benzaldehyd. — 2. o-Nitrobenzaldehyd. — 3. m-Nitrobenzaldehyd. — 4. p-Nitrobenzaldehyd. — 5. Dimethyl-p-aminobenzaldehyd. — 6. o-Chlorbenzaldehyd. — 7. p-Chlorbenzaldehyd. — 8. Anisaldehyd. — 9. Zimtaldehyd. — 10. Piperonal. — 11. Cuminol.

(Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**. 399—405. 1/1. 1908. [20/7.* 1907.] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

Robert Howson Pickard und **William Oswald Littlebury**, *Die Alkohole der hydroaromatischen und Terpenreihe.* Teil I. *Spaltung der Alkohole in ihre optisch-aktiven Komponenten und Darstellung der Borneole.* Die Spaltung rac. Alkohole durch fraktionierte Krystallisation ihrer l-Menthylcarbamate (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1254; C. **1906**. II. 1126) ist wegen der Eigenschaften dieser Körper nicht überall anwendbar. Eine allgemeine Spaltungsmethode scheint aber darin gefunden zu sein, daß man die Alkohole durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid in saure Ester überführt, deren Alkaloid- oder l-Menthylaminsalze umkrystallisiert werden. Das ähnliche Verf. von METH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 695; C. **1907**. I. 942) hat den Nachteil, daß es die Anwendung von Schwefelsäure einschließt, welche aus weniger beständigen Alkoholen leicht W. abspaltet. — Rohes *l-Borneol* wurde nach TSCHUGAJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 988; C. **1905**. I. 93) über den l-Bornylxanthogensäuremethylester gereinigt und zeigte dann $[\alpha]_D = -37{,}91°$ ($c = 11{,}5$ in Toluol); beim Erhitzen molekularer Mengen l-Menthylamin und l-Bornylchlorkohlensäureester, Kp_{25}. 130° (aus Borneol durch Erhitzen mit Antipyrinchlorcarbonyl in Toluol nach D.R.P. 117624; C. **1901**. I. 428 dargestellt), erhält man *l-Bornyl-l-menthylcarbamat*,

$C_{21}H_{37}O_2N$ = $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$, farblose Prismen aus verd. A., F. 136°; $[\alpha]_D$ = −71,04° (*c* = 2,5—4,3), $[M]_D$ = −238°, das unter verschiedenen Bedingungen der Hydrolyse l-Borneol mit $[\alpha]_D$ = −37,96° (*c* = 11,5) liefert; das l-Menthylaminsalz des sauren Phthalsäure-l-bornylesters erhält man durch Umsetzung äquivalenter Mengen des salzsauren l-Menthylamins und des K-Salzes des Esters in wss. Lsg., prismatische Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 160°, $[\alpha]_D$ = −52,8° (*c* = 5 in Methylalkohol); nach Zers. des Salzes mit verd. HCl verseift man den sauren Ester mit sd. alkoh. NaOH und erhält hierbei ein l-Borneol von $[\alpha]_D$ = −37,61° (*c* = 8 in Toluol. — Reines *d-Borneol* erhält man, wenn man 100 g des Handelsprod. in 80 g Bzl. mit 50 g Chlorzink 3 Stdn. kocht, die Lsg. mit angesäuertem W. wäscht u. fraktioniert; zur weiteren Reinigung stellt man den sauren d-Bornylphthalsäureester dar, prismatische Nadeln aus Eg., F. 164°, $[\alpha]_D$ = 56,7° (1,0069 g in 19,85 ccm der alkoh. Lsg.), und krystallisiert dessen l-Menthylaminsalz, $[\alpha]_D$ = 17,2° (*c* = 5 in A.) aus Aceton um; das zurückgewonnene d-Borneol zeigt nach der Isolierung durch Wasserdampfdest.: $[\alpha]_D$ = 37,08° (1,3748 g in 19,95 ccm der alkoh. Lsg.), durch Krystallisation: $[\alpha]_D$ = 37,03° (1,3749 g in 19,85 ccm der alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D$ = 37,77° (2,3056 g in 20 ccm der Lsg. in Toluol).

Isoborneol aus Camphen geht beim 8-stdg. Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 115—120° in den sauren Isobornylphthalsäureester, Prismen aus Eg., F. 169°, über, dessen l-Menthylaminsalz aus verd. A. umkrystallisiert wird; der gereinigte, auskrystallisierte Anteil hat die Zus.: $C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, $C_{10}H_{19}\cdot NH_2$, F. ca. 116—118°, $[\alpha]_D$ = 29,29° (*c* = 5 in A.). Löst man das Salz in Eg. und gießt die Lsg. in W., so scheidet sich der saure Ester, rechtwinklige Prismen, F. 167°, $[\alpha]_D$ = 76,88° (1,0327 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), ab, welcher 2 Stdn. mit der berechneten Menge alkoh. NaOH auf dem Wasserbade erwärmt wird, worauf man das freigemachte *d-Isoborneol* mit Wasserdampf abtreibt; F. 214°, $[\alpha]_D$ = 34,02° (1,0228 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D$ = 21,32° (2,3034 g in 20 ccm der Lsg. in Toluol); bei der Verseifung und Dampfdest. tritt keine Racemisierung ein. — Die Mutterlauge des Menthylaminsalzes wird in verd. Essigsäure gegossen und die gefällte S. in A. mit der berechneten Menge Cinchonin auf dem Wasserbade erwärmt. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Salz, $C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\cdot C_{19}H_{22}ON_2$, wird mehrfach aus A. umkrystallisiert und zeigt schließlich F. 206°, $[\alpha]_D$ = 43,25° (0,8762 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — *l-Isobornylphthalsäure*, harte Knötchen aus Eg., F. 167°, $[\alpha]_D$ = −76,93° (1,0100 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). — *d-Isoborneol*, Krystalle aus PAe., F. 214°, $[\alpha]_D$ = −34,34° (1,0777 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — *dl-Isobornyl-l-menthylcarbamat*, $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$, wird beim Umkrystallisieren aus verd. A. nicht zerlegt; die beiden aktiven Komponenten desselben wurden aus den reinen Isoborneolen beim 12-stdg. Erhitzen mit l-Menthylcarbimid auf 120° dargestellt: *d-Isobornyl-l-menthylcarbamat*, Prismen aus A., F. 128°, $[\alpha]_D$ = −1,41° (0,5293 g in 19,85 ccm der alkoh. Lsg.). — *l-Isobornyl-l-menthylcarbamat*, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 118°, $[\alpha]_D$ = −112° (0,5276 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.), leichter l. als die dl-Verb. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 262. 3/12.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1973—81. Dez. 1907. Blackburn. Municipal Technical School.) FRANZ.

Robert Howson Pickard und **Joseph Kenyon**, *Die Spaltung des sekundären Octylalkohols (Methylhexylcarbinol; Octan-2-ol)*. Der sekundäre Octylalkohol kann durch fraktionierte Krystallisation des Brucin- u. dann des Cinchonidinsalzes seines sauren Phthalsäureesters in die optisch aktiven Komponenten zerlegt werden (vgl. vorst. Ref.). Der *saure Phthalsäureester des rac. sekundären Octylalkohols* entsteht beim 15stdg. Erhitzen molekularer Mengen Octylalkohol und Phthalsäureanhydrid auf 110—120°; man fügt A. hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade; dann löst man

in Soda, zieht die Lsg. mit PAe. aus, säuert an und extrahiert mit Ä.; der saure Ester bildet Krystalle aus PAe., F. 55°, sll. in Bzl., A., Chlf. w. Aceton und Eg. 65 g des Esters löst man in 1 l Aceton und kocht mit 92 g Brucin unter Rückfluß; beim Erkalten der Lsg. scheidet sich das *l-Brucinsalz des sauren Phthalsäureesters des d-sekundären Octylalkohols* ab, Krystalle aus Aceton, F. 151°, $[\alpha]_D$ = —5,44° (c = 5 in A.). Das Brucinsalz wird durch Eingießen seiner Lsg. in wenig A. in verd. HCl zers.; der ausfallende *saure d-Octylphthalsäureester* bildet Prismen aus viel PAe., F. 75°, $[\alpha]_D$ = 42,94° (0,9617 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D$ = 48,08° (1,015 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — Aus der Mutterlauge des Brucinsalzes fällt HCl einen sauren Ester, der in das *Cinchonidinsalz* verwandelt wird; dieses bildet Nadeln aus wss. Aceton, F. 112—116°, $[\alpha]_D$ = —68,02° (0,9497 g in 20 ccm der alkoh. Lösung). *Saurer l-Octylphthalsäureester*, Prismen aus PAe., F. 75°, $[\alpha]_D$ = —43,27° (0,9635 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D$ = —48,26° (1,0049 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — Die sauren Ester werden beim Kochen mit wss. KOH leicht verseift; der freie Alkohol wird ausgeäthert und fraktioniert. *d-sekundärer Octylalkohol*, Kp_{20}. 86°, D^{20}_4. 0,8221, Mol.-Refr. $_D^{20}$ 40,28 (ber. 40,44), $[\alpha]_D$ = 9° (1,0335 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D$ = 9,79° (1,0923 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). Bei der Isolierung des Alkohols ist keine Racemisierung eingetreten. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 286. 13/12.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2058—61. Dez. 1907. Blackburn. Municipal Technical School.) FRANZ.

M. Dubroca, *Über die gegenseitige Löslichkeit von Terpentinöl und Dimethylsulfat.* *Terpentinöl* dreimal rektifiziert: D^{25}. 0,8585, n_D^{25} (Brechungsindex, verglichen mit dem leeren Raum, für gelbes Licht bei 25°) 1,4664, α_D (Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr für gelbes Licht) —32,45°; nach etwa 5 Monaten: D^{25}. 0,8619, n_D^{25} = 1,4675, α_D = —32,10°. — Da *Dimethylsulfat* durch $Ba(OH)_2$ verseift wird, schlägt Vf. vor, bei der Reinigung nach DUMAS u. PÉLIGOT (Ann. Chim. et Phys. [2] **58**. 32. [1835]) das Dimethylsulfat über BaO, das nicht aus Hydrat, sondern frisch aus Nitrat hergestellt ist, zu destillieren. Vf. reinigte das H_2SO_4-haltige technische Präparat durch fraktionierte Destillation. Nach 3—4maliger Dest. enthielten die Präparate noch Spuren H_2SO_4: Klare, vollkommen farblose Fl. von wenig hervortretendem, nicht unangenehmem Geruch. F. —26,8° (ließ sich bis —70° unterkühlen); Kp_{754}. 186°; D^{15}. 1,3332; D^{25}. 1,3249; n_D^{20} = 1,3874; n_D^{25} = 1,3855. Beim Mischen mit Terpentinöl trat keine merkliche Wärmerk. mehr auf (die von VALENTA [Chem.-Ztg. **30**. 266; C. **1906**. I. 1912] beobachtete Wärmetönung ist auf einen höheren Gehalt an H_2SO_4 zurückzuführen, aber die untere Schicht zeigte noch eine blaß- bis orangegelbe, vorübergehende Färbung beim Schütteln mit Terpentinöl.

Vf. bestimmte die gegenseitige Löslichkeit durch Beobachtung der Schichtenbildung beim Erhitzen und Abkühlen nach der Methode von ALEXEJEW (Ann. der Physik [3] **28**. 306 [1886]): 2,80% Dimethylsulfat, Temperatur der Schichtentrennung 25,2°; 5,28% 50,3°; 19,50% 94,7°; 50,22% 108,2°; 80,54% 95,3°; 93,99% 38°. Die Löslichkeitskurve stellt eine Parabel dar mit einem geraden, der Temperaturachse parallelen Durchmesser; kritischer Punkt (bei Atmosphärendruck) 50,50% 108° (in der Nähe desselben tritt eine blaue Färbung auf). Durch Altern (vor, sowie nach Mischen der Komponenten) wird die Löslichkeit gesteigert. Der geringe Säuregehalt des Dimethylsulfats ist bei kleineren (bis etwa 30%) Dimethylsulfatkonzentrationen ohne Einfluß, steigert bei größeren ebenfalls die Löslichkeit. Wie Bestst. mit Terpentinöl, dem 5% *Petroleum* zugesetzt war, zeigten, verringert Petroleum die gegenseitige Löslichkeit: die Kurve der Schichtentrennung wird nach rechts (zu höheren Temperaturen) verschoben.

Erhitzt man gewisse Mischungen von Terpentinöl u. Dimethylsulfat oberhalb 120°, so tritt beim Abkühlen, ehe die Schichtenbildung erfolgt, eine gelbe bis dunkel-

rote (je nach Temperatur u. Dauer des Erhitzens) Färbung auf, welche an die von BRUÈRE (Arch. der Pharm. **90**. 1428) an Terpentinöl u. Diäthylsulfat beobachteten Erscheinungen (B. von *Cymol*) erinnert. (Journ. de Chim. physique **5**. 463—87. 30/11. [Juni.] 1907. Bordeaux.) GROSCHUFF.

Thomas Weatherill Harrison u. **Frederick Mollwo Perkin**, *Die Wirkung von Dimethylsulfat auf Öle der aromatischen und aliphatischen Reihen* (s. vorst. Ref.). Vf. findet in Übereinstimmung mit GRAEFE (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 112; C. **1907**. I. 1813), daß die von VALENTA (Chem.-Ztg. **30**. 266; C. **1906**. I. 1912) angegebene Methode zur *Best. von Teerölen* in Gemischen mit *Harz-* u. *Mineralölen* für quantitative Beststt. nicht zu empfehlen ist. Zwar sind die Teeröle mit Dimethylsulfat in allen Verhältnissen mischbar, aber es sind auch die anderen Öle zum Teil beträchtlich (siehe die Tabellen im Original) in Dimethylsulfat l. In Gemischen ist einerseits die Löslichkeit der letzteren Öle in der Dimethylsulfatschicht oft größer, und wird andererseits ein Teil des Teeröles in der unteren (Mineralöl-) Schicht gelöst. Dies geschieht auch bei dem von VALENTA zum Verdünnen zu viscoser Öle empfohlenen Nitrobenzol; Dimethylsulfat konnte Vf. in der Mineralölschicht nicht nachweisen. — Die VALENTAsche Methode ist als qualitative Methode von Nutzen. Man muß aber das Öl aus der Dimethylsulfatschicht (Verseifen mit alkoh. KOH, Verdünnen mit W. und Extrahieren mit Ä.) isolieren und noch nach einer anderen Methode prüfen. (The Analyst **33**. 2—11. Januar.) GROSCHUFF.

Arthur George Green, **Arthur Hugh Davies** und **Ronald Smith Horsfall**, *Die Farbstoffe der Stilbengruppe.* Teil IV. *Die Einwirkung von kaustischen Alkalien auf p-Nitrotoluol und seine Derivate.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **85**. 1432; C. **1904**. II. 1740.) Die Oxydationsprodd. der unter dem Einfluß von kaustischen Alkalien aus den p-Nitrotoluolen entstehenden gefärbten, aber sehr unbeständigen Substanzen hängen von der Reaktivität des angewandten Nitrotoluols ab, die selbst wieder durch die Natur eines vorhandenen o-Substituenten bestimmt ist. Während beispielsweise die o-Cyanverb. (wie die früher untersuchten Chlor- und Phenylsulfonatderivate) nur ein Stilbenderivat liefert, wurden aus der Methyl-, Methoxy- und Carboxylverb. Dibenzylverbb. erhalten, aus dem p-Nitrotoluol selbst aber Dibenzyl- und Stilbenverb. Solche Verbb., welche nur schwer und unter B. roter Kondensationsprodukte reagieren, bilden hauptsächlich Dibenzylverbb., während größere Reaktionsfähigkeit über violette bis blaue Zwischenprodukte zu Stilbenen führt. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Kondensation in zwei Stufen erfolgt, denen dann zwei Oxydationsprodd. entsprechen:

$$2\,CH_3\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO \\ | \\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH\cdot C_6H_4\cdot NO \\ \| \\ CH\cdot C_6H_4\cdot NO \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \downarrow \\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ | \\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \downarrow \\ CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ \| \\ CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$$

Substituenten, welche also die Kondensation beschleunigen, fördern die B. von Stilbenverbb. Unter gleichen Bedingungen haben Methyl-, Methoxy-, Amino- und Carboxylgruppe nur einen geringen Einfluß im Vergleich zu den starken Wrkgg. der Sulfophenyl-, Cyan- und besonders der Nitrogruppe.

O. FISCHER u. HEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2231) erhielten aus p-Nitrotoluol und alkoh. NaOH neben kleinen Mengen Dinitrodibenzyl und Dinitrostilben hauptsächlich ein „Dinitrosostilben", das aber wahrscheinlich Dinitroazodistilben, $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, ist, und durch weitergehende

Kondensation aus dem als Zwischenprod. auftretenden wahren Dinitrosostilben entsteht. Um also die B. dieses Prod. zu vermeiden, muß die Oxydation der Nitrosoverb. im Moment der B. erfolgen. *4,4'-Dinitrodibenzyl*, $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, entsteht fast allein, wenn man 5 g p-Nitrotoluol u. 100 ccm kalter 33%ig. methylalkoh. KOH in der Kälte in einem offenem Gefäß kräftig schüttelt; gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 180—182°. Bei etwas erhöhter Temperatur und längerer Versuchsdauer erhält man *4,4'-Dinitrostilben*, $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Blättchen aus Eg., F. 292—294°; entfärbt Permanganat sofort. — In der Kälte entsteht unter denselben Bedingungen aus p-Nitro-o-xylol *4,4'-Dinitro-2,2'-dimethyldibenzyl* (*4,4'-Dinitro-s.-di-o-tolyläthan*), $C_{16}H_{16}O_4N_2$, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 222—224°. — Analog liefert p-Nitro-o-tolylmethyläther *4,4'-Dinitro-2,2'-dimethoxydibenzyl* (*4,4'-Dinitro-2,2'-dimethoxy-s.-diphenyläthan*), $C_{16}H_{16}O_6N_2$, gelbe Blättchen aus Essigester, F. 178—180°. — 5 g p-Nitrotoluylsäure löst man in 12 ccm W. unter Anwendung von 1,4 g Na_2CO_3; zu dieser h. Lsg. gibt man 35 ccm einer Natriumhypochloritlsg. (7,4% aktives Cl) und 50 ccm Natronlauge (33% NaOH), erhitzt das Gemisch schnell zum Kochen und gießt es noch vor dem Auftreten einer Färbung in ein Gemisch von 100 ccm konz. HCl und 300 ccm W.; der gelbliche Nd. wird mit 30%ig. A. ausgekocht und aus Kresol umkrystallisiert; *4,4'-Dinitrodibenzyl-2,2'-dicarbonsäure* (*4,4'-Dinitro-s.-diphenyläthan-2,2'-dicarbonsäure*), $C_{16}H_{12}O_8N_2$, bildet farblose Tafeln, F. 299—300° (Zers.), swl. in W., A. — 10 g p-Nitro-o-cyantoluol werden in 30 ccm Pyridin gel. und mit 300 ccm A. vermischt; zur k. Lsg. setzt man 160 ccm Natriumhypochloritlsg. (4,75% Cl) und 60 ccm konz. wss. NaOH; der Nd. wird abfiltriert und mit sd. A. gewaschen; *4,4'-Dinitro-2,2'-dicyanstilben*, $C_{16}H_8O_4N_4$, bildet kleine Krystalle aus Eg., F. ca. 258° (Zers.). Die Hydrolyse des Nitrils wird durch Nebenrkk. gestört. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 289. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2076—83. Desbr. 1907. Leeds. Univ. Depart. of Tinctorial Chemistry.) FRANZ.

R. Fosse, *Aromatische Alkohole. Neue Reaktionen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 643; C. **1907**. I. 1696.) Das *p-Dimethylaminobenzhydrol* kondensiert sich wie das MICHLERsche Hydrol mit den Methylenverbb. unter Austritt von W. in folgendem Sinne:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \atop C_6H_5 > CHOH + CH_2 < \overset{X}{Y} = H_2O + \left[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \atop C_6H_5 > CH \right] \left[CH < \overset{X}{Y} \right].$$

p-Dimethylaminobenzhydrylbenzoylaceton, kleine, blaß schwefelgelb gefärbte Krystalle, F. 157—158° (Capillare). — *p-Dimethylaminobenzhydrylacetylaceton*, farblose Nadeln, F. 131° (Hg-Bad und Capillare). — In gleicher Weise reagiert das *Benzhydrol* selbst mit den β-Ketosäureestern und den β-Diketonen:

$$C_6H_5 \atop C_6H_5 > CHOH + CH_2 < \overset{X}{Y} = H_2O + \left[C_6H_5 \atop C_6H_5 > CH \right] \left[CH < \overset{X}{Y} \right].$$

Benzhydrylacetessigsäureäthylester, F. 85—87° (Capillare), bereits von HENDERSON auf einem anderen Wege erhalten. — *Benzhydrylbenzoylessigsäureäthylester*, Nadeln, F. 135° (Hg-Bad). — *Benzhydrylbenzoylaceton*, weiße Nadeln, F. 148—150° (Capillare). — *Benzhydrylacetylaceton*, F. 116° (Hg-Bad).

Wie das Benzhydrol verhalten sich verschiedene diarylierte sekundäre Carbinole: *Phenyl-α-naphthylmethylbenzoylessigsäureäthylester*, F. wechselt mit der Dauer des Erhitzens; in der Capillare liegt er oberhalb 160°. — *Phenyl-α-naphthylmethylacetylaceton*, F. 126° (Hg-Bad). — *Phenyl-α-naphthylmethylbenzoylaceton*, F. 185 bis 185,5° (Capillare). — *p-Methylbenzhydrylacetylaceton*, F. 104—106°. — *p-Methylbenzhydrylbenzoylaceton*, F. 130° (Hg-Bad).

Triphenylcarbinol reagiert beim Erhitzen mit Malonsäuremethylester im Sinne folgender Gleichung:

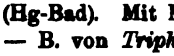
$$(C_6H_5)_3COH + 2\,CH_2(COOCH_3)_2 = CO_2 + CH_3OH + CH_3\cdot COOCH_3 + (C_6H_5)_2C\cdot CH(COOCH_3)_2.$$

Der entstehende *Triphenylmethylmalonsäuremethylester* schmilzt bei 130—131° (Hg-Bad). Mit Malonsäureäthylester verläuft die Rk. zum Teil im gleichen Sinne — B. von *Triphenylmethylmalonsäureäthylester* — zum Teil in folgender Weise:

$$(C_6H_5)_3COH + CH_2(COOC_2H_5)_2 = CO_2 + CH_3\cdot CHO + CH_2\cdot COOC_2H_5 + (C_6H_5)_3CH.$$

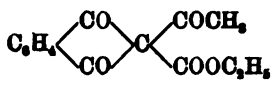
(C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1290—93. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Georges Darzens, *Glycidester und Aldehyde in der Naphthalinreihe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 714; C. **1906**. I. 1423.) α-Naphthylmethylketon kondensiert sich mit Monochloressigester in Ggw. von Na-Äthylat zum *α-Naphthylmethylglycidsäureäthylester* von nebenstehender Formel; Ausbeute 45%. Geruchlose dickliche Fl., Kp_4. 165—170°. Notwendig ist es, das Produkt vor der Rektifikation mit Wasserdampf zu behandeln, um zuvor das nicht in Rk. getretene Ausgangsmaterial zu entfernen. Durch Verseifen des Esters und Dest. der resultierenden freien S. im Vakuum erhält man den *α-Napthylmethylacetaldehyd*, $(CH_2)(C_{10}H_7)CH\cdot CHO$, blaß ambrafarbene Fl. von schwachem, etwas an Hydratropaaldehyd erinnerndem Geruch, Kp_4. 131—132°; Semicarbason, F. 209 bis 210°. — β-Naphthylmethylketon liefert in analoger Weise *β-Naphthylmethylglycidsäureäthylester*, geruchlose Fl., Kp_5. 175—180°, und *β-Naphthylmethylacetaldehyd*, F. 53°; *Semicarbason*, F. 134—135°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1342—43. [23/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

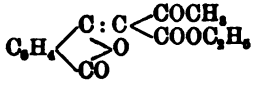


G. Errera, *Über die Struktur des Phthalacens.* Aus dem *Phthalaconcarbonsäureester*, $C_{21}H_{11}O_2COOC_2H_5$, hatte GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1389. 1397) Derivate des *Phthalacens*, $C_{21}H_{16}$, gewonnen, ohne die Konstitution dieser Verbb. aufklären zu können. Vollständig ist dies auch Vf. noch nicht gelungen, doch entspricht die von ihm abgeleitete Formel für das Phthalacen den bisher bekannten Tatsachen. Bei der Darst. des Phthalaconcarbonsäureesters entsteht sekundär das von MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1908; C. **1906**. II. 344) in seiner Konstitution aufgeklärte *Tribenzoylenbenzol*. Seine B. aus Phthalsäureanhydrid u. Acetessigester kann man leicht in der Weise erklären, daß aus einer intermediären *Verb.* der Formel I. oder II. das *Diketohydrinden* (Formel III.) entsteht,

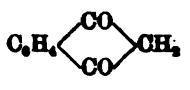
I.



II.

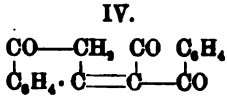


III.

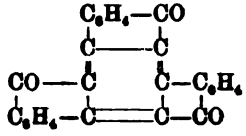


aus dem (2 Mol.) sich unter Austritt von W. (1 Mol.) das *Anhydrobisdiketohydrinden* (Formel IV.) bildet. Letzteres kondensiert sich mit einem 3. Molekül Diketo-

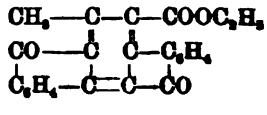
IV.



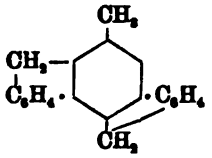
V.

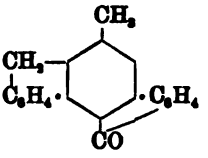


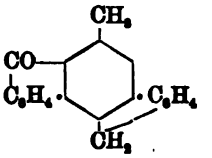
VI.



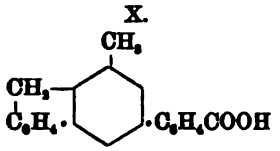
hydrinden zum *Tribenzoylenbenzol* (Formel V.) und mit 1 Mol. Essigester zu einer Verb. (Formel VI.) von der Zus. des *Phthalaconcarbonsäureesters*. Die angenommene Formel steht im Einklang mit den bisher bekannten Rkk., doch ließ sich der Ester noch nicht aus Phthalylacetessigester, aus Natriumhydrindencarbonsäureester, aus Diketohydrinden oder aus Anhydrobisdiketohydrinden direkt synthetisieren. Für das Phthalacen selbst würde sich hiernach die Formel eines *3,4,5,6-Di-o-benzylentoluols* (VII.), für das *Phthalacenoxyd* Formel VIII. oder IX., für die *Phthalacen-*

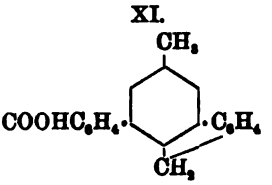
VII. 

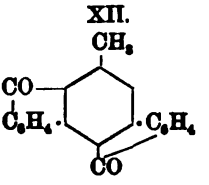
VIII. 

IX. 

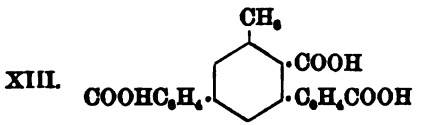
säure Formel X. oder XI. ergeben. Für das vom Vf. dargestellte *Phthalacon* folgt die Formel XII. eines *3,4,5,6-Dibenzoylentoluols* und für die *Phthalaconcarbonsäure* die Formel XIII. einer *Di-m-diphenyltoluol-2,2',2''-tricarbonsäure*.

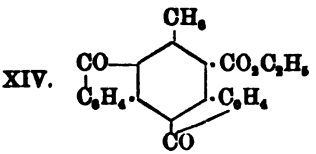
X. 

XI. 

XII. 

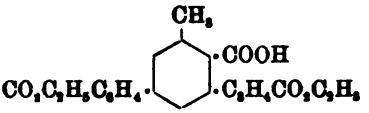
Experimenteller Teil. *Phthalaconcarbonsäureester*, $C_{24}H_{16}O_4$ (Formel XIV.), Darst. nach GABRIEL (l. c.), jedoch aus nur 160 g Acetessigester auf 200 g Phthalsäureanhydrid. Zur Trennung des Esters vom *Tribenzoylenbenzol* ist statt der Essigsäure Bzn. zu empfehlen. — *Phthalacon*, $C_{21}H_{12}O_3$ (Formel XII.). B. a) Wie das Phthalacenoxyd (vgl. GABRIEL) aus 2 g Phthalacen in essigsaurer Lsg. durch Erhitzen mit 3 oder 4,5 g fein gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ statt 1,5 g. b) In schlechterer Ausbeute bei der Trockendest. von Phthalaconcarbonsäure für sich oder besser gemischt mit Zinkpulver. Gelbe Nädelchen (aus Bzl., Xylol oder Essigsäure), F. 257 bis 259°, wl. in den üblichen Solvenzien. — *Di-m-diphenyltoluol-2,2',2''-tricarbonsäure*, $C_{22}H_{16}O_6 + 3H_2O$ (Formel XIII.). B. beim Schmelzen von 15 g Phthalacon-

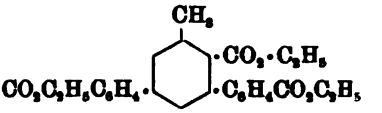
XIII. 

XIV. 

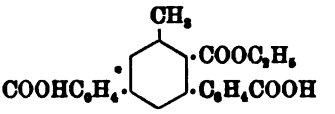
carbonsäure mit etwa 200 g KOH im Nickeltiegel unter Erhitzen im Ölbade bis auf 300°. Reinigung der S. zweckmäßig über den Diäthylester (s. u.). Die entwässerte S. $C_{22}H_{16}O_6$ ist hygroskopisch und stellt eine amorphe, bezw. krystallisierte Form dar, F. 212—215°, bei 240° sich zers., ll. in A., Essigsäure und Essigester, swl. in W., unl. in PAe. Dreibasische Säure; Alkalisalze ll. in Wasser. Ca-Salz, $(C_{22}H_{13}O_6)_2Ca_3, 14H_2O$, ebenfalls teils amorph, teils krystallinisch, bei 160° wasserfrei. *Diäthylester*, $C_{26}H_{24}O_6$ (Formel XV.). B. In guter Ausbeute bei mehrstündigem Kochen der S. mit absolutem, 10% H_2SO_4 enthaltendem A. Krystallisiert mit W. oder A., F. des davon durch vorsichtiges Erwärmen befreiten Esters 189—190°, ll. in W., enthaltend die zur Sättigung erforderliche Menge KOH. Diese leichte Esterifizierbarkeit der Di-m-diphenyltoluol-2,2',2''-tricarbonsäure spricht für die ange-

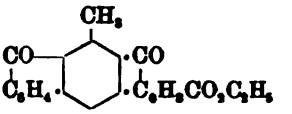
nommene Formel. Der entsprechende *Dimethylester* läßt sich nur schwierig in fester Form erhalten. — *Triäthylester*, $C_{32}H_{32}O_8$ (Formel XVI.). B. aus dem Ag-Salz

XV. 

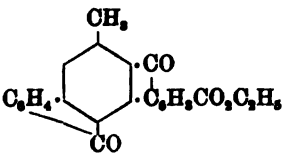
XVI. 

der S. oder des Diäthylesters beim Kochen mit C_2H_5J am Rückflußkühler. Farblose, nadelförmige Krystalle (aus A.), F. 152—153°. Der analog gewonnene *Trimethylester*, $C_{26}H_{22}O_8$, weißes Krystallpulver (aus Bzl.), F. 198°. — *Monoäthylester*, $C_{24}H_{20}O_8$ (Formel XVII.). B. Bei etwa $^1/_2$-stünd. Kochen des Triäthylesters in A.

XVII. 

XVIII. 

mit einer genügenden Menge konz. wss. KOH-Lsg. tritt, allerdings nur teilweise, Verseifung zum Monoester ein. Krystallpulver, noch Essigsäure zurückhaltend, F. 258°. — Bei etwa 1-stündigem Erhitzen der Di-m-diphenyltoluol-2,2′,2″-tricarbonsäure in konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht eine dem Phthalaconcarbonsäureester isomere *Verbindung* $C_{24}H_{16}O_4$ (Formel XVIII. oder XIX.), goldgelbe Nädelchen (aus Xylol), F. 295—297°, deren Natur noch

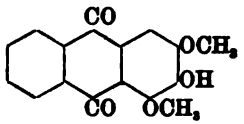
XIX. 

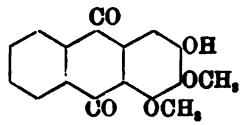
nicht aufsuklären gelang. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 624—36. 31/12. [Juli.] 1907. Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur George Perkin, *Methyläther einiger Oxyanthrachinone*. Die wiederholte Unters. der wichtigsten, in Oldenlandia umbellata vorkommenden Anthrachinonderivate ergibt, daß diese Verbb. entgegen der Vermutung BÖCKs (Monatshefte f. Chemie **23**. 1008; C. **1903**. I. 290) die ihnen früher zugeschriebenen Konstitutionen haben und keine hydrierten Anthrachinone sind. Der *Anthragalloldimethyläther A* liefert ein dem früher beschriebenen NH_4-Salz entsprechendes K-Salz, $C_{16}H_{11}O_8K$, violette Blättchen, welche an der Luft schnell zers. werden, und geht leicht in den von BÖCK erhaltenen Anthragalloltrimethyläther über. Dieser entsteht auch durch Methylierung des *Anthragalloldimethyläthers B*, F. 230—232°, dessen Acetylderivat bei 176—178° schm. — Die Konstitution des *Alizarin-α-methyläthers*, der ein K-Salz, $C_{15}H_9O_4K$, granatrote Nadeln u. ein Acetylderivat, $C_{15}H_9O_4 \cdot C_2H_3O$, F. 212°, bildet, folgt aus der Tatsache, daß er aus Alizarin durch Methylierung nicht erhalten werden kann, da immer nur die m-Verb. neben geringen Mengen des Diäthers entsteht, er selbst aber sehr leicht in den Alizarindimethyläther verwandelt werden kann (vgl. GRAEBE, LIEBIGs Ann. **349**. 201; C. **1906**. II. 1336). Auch die früheren Angaben über den Hystazarinmonomethyläther erweisen sich als zutreffend; bei der Methylierung durch Methylsulfat und Alkali geht er in den *Hystazarindimethyläther*, $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2$, gelbe Nadeln aus A. und Eg., F. 235 bis 236°, wl. in A., Äther, der auch aus Hystazarin erhalten wird. m-Oxyanthrachinon bildet den *Monomethyläther*, $C_{14}H_7O_2 \cdot O \cdot CH_3$, gelbe Nadeln aus A. und Eg., F. 192 bis 193°. Der sogenannte Anthragalloldimethyläther C konnte wegen Materialmangel nicht noch einmal untersucht werden.

Die Stellung der Methoxygruppen in den Anthragalloldimethyläthern A und B. Aus dem leichten Übergang der beiden Dimethyläther in den

Trimethyläther kann der Schluß gezogen werden, daß in beiden Äthern eine Methoxygruppe in 1 steht, für die beiden Äther also die Formel I. und II. in Betracht

I. 

II. 

kommen. Die dritte noch mögliche Formel mit OH in 1 wird wohl dem synthetischen Dimethyläther Böcks zukommen. Da nun die Methoxygruppe des Alizarin-α-methyläthers durch sd. Alkali ziemlich leicht hydrolysiert wird, so ist anzunehmen, daß auch die α-Gruppe der Dimethyläther abgespalten werden können. Eine partielle Hydrolyse konnte nun durch 10%ig. KOH bei 160° (bei Äther B 180°) bewirkt werden; das blaue Prod. aus Äther A ist offenbar Methoxyalizarin, OH : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3, während aus B eine rote, alkal. Lsg. erhalten wird, durch welche die B. des Methoxypurpuroxanthin, OH : OCH_3 : OH = 1 : 2 : 3, angezeigt wird. Die Hydrolyse mit Schwefelsäure bei 100° verwandelt den Äther A in reines Methoxyalizarin, das selbst sehr beständig gegen Schwefelsäure ist, während der Äther B in 7 Stdn. völlig in Anthragollol übergeht, also keine Methoxygruppe in 3 enthält. Demnach hat der Anthragalloldimethyläther A, F. 209°, die Konstitution I., der Äther B, F. 230—232°, die Formel II. Der Äther A bildet auch wie der Alizarin-α-methyläther ein wl. K-Salz.

Eine Nachprüfung des *Emodinmonomethyläthers* bestätigt die früheren Angaben, so daß Oesterles (Arch. der Pharm. **245**. 287; C. **1907**. II. 824) Annahme, er sei mit dem Monomethyläther des Trioxymethylanthrachinons identisch, falsch ist. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 288. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2066—75. Desbr. 1907. Leeds. Univ. Dyeing. Depart. Clothworkers Research Lab.) Franz.

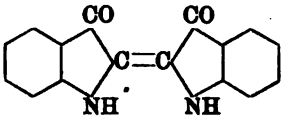
L. Marchlewski, *Zur Phylloxanthinfrage.* Gegen Tswett hält Vf. aufrecht, daß Tswetts Angabe, *Phylloxanthin* verursache im Spektrum sechs Bänder zwischen *B* und *F* unrichtig ist; ein Band zwischen dem 1. Band auf *C* und dem Band bei *D* existiert im optisch reinen Phylloxanthin nicht. (Biochem. Ztschr. **7**. 282—85. 19/12. [31/10.] 1907. Krakau. Med.-chem. Inst. der Univ.) Rona.

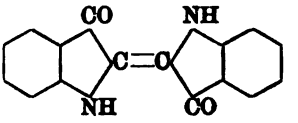
L. Marchlewski und **J. Rettinger**, *Zur Chemie des Blutfarbstoffs.* 8. vorläufige Mitteilung. Durch Kombinierung von *Hämopyrrol mit Benzoldiazoniumchlorid* in äth. Lsg. fällt beim Stehen aus der braunroten Lsg. das Hauptprod. (Benzoldisazomethylpropylpyrrol) aus u. aus dessen Mutterlaugen ließen sich durch Konzentration in A. wl. rubinrote Krystalle isolieren. Es bleibt endlich eine braune Lsg. zurück, die konzentriert, grüne, schlecht ausgebildete Kryställchen absetzt. Diese sind unl. in W., l. in A. mit blauer Farbe, die unter Einfluß von Alkali rotviolett wird. Die äth., rotviolette Lsg. der Substanz erzeugt im Spektrum zwei Bänder: I. λ —601—573, II. λ —560—536. — Die trockene, äth. Lsg. gibt mit konz. HCl sofort die Abscheidung eines grünen Chlorhydrats; daneben scheint ein blaues Chlorhydrat zu existieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 151—52. 31/12. [28/11.] 1907. Krakau. Chem.-med. Lab. d. Univ.) Rona.

K. George Falk u. **J. M. Nelson**, *Die Stereochemie des Indigos.* Vorläufige Mitteilung. Organische Verbb., die eine doppelte Bindung enthalten, können im allgemeinen in zwei geometrisch-isomeren Formen existieren. Wenn von solchen Verbb. das eine Isomere gefärbt ist, so ist, wie sich aus einer Zusammenstellung derartiger Substanzen (vgl. das Original) ergibt, das

andere Isomere entweder farblos oder anders gefärbt. Von Verbb., die eine doppelte Bindung zwischen 2 C-Atomen enthalten, ist die cis-Form tiefer gefärbt, bei den Oximen haben die anti-Formen höhere FF., sind tiefer gefärbt und schwerer l. Bei Hydrazonen schmelzen die anti-(α)-Formen niedriger, sind tiefer gefärbt und leichter l. Bei Diazosulfosäuren sind die syn-Formen tiefer gefärbt, während bei Diazocyaniden die anti-Formen tiefer gefärbt sind und höhere FF. besitzen.

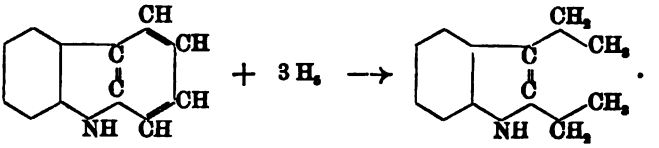
Indigo hat zweifellos die Strukturformel I., bei der die CO-Gruppe sich in cis-Stellung befinden. Es muß nun angenommen werden, daß es eine andere als der gewöhnliche Indigo gefärbte isomere Verbindung von der Formel II. geben kann.

I. 

II. 

LIEBERMANN u. DICKHUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 4130; C. **92**. I. 300) haben einen rot gefärbten Diacetylindigo beschrieben. Ein Ersatz von H durch Acetyl bewirkt im allgemeinen keine wesentliche Farbänderung. Es kann deshalb angenommen werden, daß bei dieser Rk. eine Umlagerung in eine stereoisomere Form eintritt, und daß das eine Isomere des Indigos blau, das andere rot gefärbt ist. Vff. haben die Angaben von LIEBERMANN u. DICKHUTH nachgeprüft und in jeder Beziehung bestätigt gefunden. Es existieren demnach zwei isomere *Diacetylindigweiß*. LIEBERMANN u. DICKHUTH setzen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Verbb. in k. Alkali in der α-Verb. das Vorhandensein der Gruppe $-CO\,CH{-}CH{-}CO-$, in der β-Verb. dagegen das der Gruppe $-C(OH)=C-C=C(OH)-$ als Ursache der Isomerie voraus, trotzdem es sich als unmöglich erwies, die eine der Verbb. in die andere überzuführen. Vff. halten es für wahrscheinlicher, daß die direkt aus cis-Indigo entstehende α-Verb. optisch-inaktives (durch innere Kompensation, analog wie bei der Mesoweinsäure) Diacetylindigweiß ist, während die β-Verb. aus trans-Diacetylindigo entsteht und deshalb ein racemisches Gemisch darstellt, das in die optisch-aktiven Konstituenten zerlegt werden kann. Vff. sind mit Verss. zur Prüfung dieser Annahme beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1739—**44**. Dez. [Sept.] 1907. HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

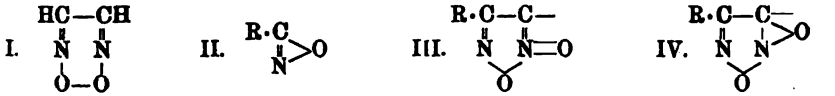
M. Padoa und **C. Chiaves**, *Katalytische Wirkungen fein verteilter Metalle auf die stickstoffhaltigen Verbindungen.* Wie Acridin liefert auch *Carbazol mit Nickel und H* ein Indol (vergl. PADOA und FABRIS, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 921; C. **1907**. II. 612) wahrscheinlich ein *α,β-Diäthylindol* gemäß dem Schema:



Da Carbazol verhältnismäßig wenig flüchtig ist und selbst bei 300° wenig vom H-Strom mitgerissen wurde, arbeiteten Vff. mit einem gewöhnlichen Laboratoriumsautoklaven, in den sie das Carbazol brachten, darüber auf einen kleinen gläsernen Dreifuß einige g reduziertes Ni gaben und mit einem gewöhnlichen Cylinder von komprimiertem H in Verb. setzten. Erhitzt wurde 12—18 Stdn. auf 200—220° bei einem Drucke von etwa 8—10 Atmosphären. Ein großer Teil des Carbazols blieb

dabei unverändert, die Trennung der Rk.-Prodd. geschah mit A., worin Carbazol wl., Verdünnen mit W., Ansäuern mit HCl und Dest. im H_2O-Dampfstrom. Das so erhaltene Indol, Krystalle (aus Lg.), F. 95°, ll. in den meisten Solvenzien, ergab mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, dunkelrote Nadeln, gegen 165° sich schwärzend u. bei 172—173° schm., u. mit Pikrylchlorid ein *Additionsprod.*, $C_{12}H_{15}NC_6H_2(NO_2)_3Cl$, dunkelrote Nadeln (aus A.), F. 117°. Für dieses Indol nehmen Vff. die Formel eines bisher noch unbekannten α,β-Diäthylindols an, da es sich von den bereits dargestellten anderen dialkylierten Indolen und von dem *Tetrahydrocarbazol* (vgl. ZANETTI, Gaz. chim. ital. **23**. II. 294), F. 119° (*Pikrat*, F. 133°, und das von den Vff. neu beschriebene *Additionsprod.* mit Pikrylchlorid, schwarze Schuppen, F. 116°) unterscheidet. Neben diesem Indol entstand noch eine feste, basische *Substanz* in ganz geringen Mengen, die offenbar noch den unversehrten Carbazolkern enthielt, aber von den bisher bekannten Hydrocarbazolen verschieden ist. Diese Base bildet ein zerfließliches Chlorhydrat u. ein gelbes Chlorplatinat, F. 213° unter Schwärzung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 762—66. 1/12. 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

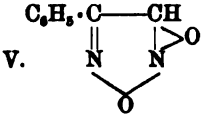
Heinrich Wieland u. Leopold Semper, *Die Konstitution der Glyoximperoxyde.* Für die Bildungsweise der *Glyoximperoxyde*, die sich von dem heterocyclischen System I des Glyoximperoxyds ableiten, kommen 3 Rkk. in Betracht: 1. Polymerisation der Nitriloxyde (II.), die aus Hydroxamsäuren durch Wasserentziehung oder aus Hydroxamsäurederivaten analog entstehen (vgl. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1667; C. **1907**. I. 1677.) 2. Oxydation von Oximen. 3. Addition von N_2O_3 an die Äthylendoppelbindung der Styrole, die zu dimolekularen Prodd. den sog. Pseudonitrositen führt, welche ihrerseits unter Wasserverlust in Glyoximperoxyde übergehen. Gegen die angeführte Formel der Glyoximperoxyde erhoben sich nun Bedenken; so namentlich die Tatsache, daß kein Fall bekannt ist, in dem durch Oxydation aus zwei Hydroxylgruppen die Peroxydbrücke synthetisiert wird; ferner der Mangel an Oxydationswrkg. und die Beständigkeit bei den bekannten Glyoximperoxyden. WIELAND hat schon vor längerer Zeit (LIEBIGs Ann. **329**. 241; C. **1904**. I. 29) eine andere Struktur (III.) für die Glyoximperoxyde diskutiert, die in etwas veränderter Form (IV.) nun in vorliegender Arbeit bewiesen wird. Die nahen Be-

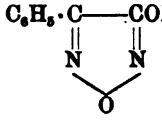


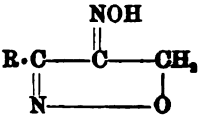
ziehungen, die nach der neuen Formel die Glyoximperoxyde zu den *Furoxanen* besitzen müssen, sind schon mehrfach beobachtet worden. Die Vff. haben nun gefunden, daß man die Glyoximperoxyde mit PCl_5 ganz allgemein und glatt in die Furoxane überführen kann.

Die Beständigkeit des Glyoximperoxydringes hängt von der Art der Substitution ab. Die disubstituierten Verbb. sind im allgemeinen beständig, die halbseitig substituierten sehr unbeständig. Es gelang nun beim Typus des Phenylglyoximperoxyds (V.), die beiden Ringe nacheinander aufzuspalten und damit die Konstitution einwandsfrei zu beweisen. Das Phenylglyoximperoxyd verhält sich scheinbar wie eine S.; es läßt sich mit Vorsicht in Alkali lösen. Fällt man dann durch eine S., so erhält man eine krystallisierte Verb., die mit dem Ausgangsmaterial isomer, aber eine echte S. ist und, wie weiter bewiesen wird, das *Phenyloxyfurazan* (VI.) darstellt. Dies ist gegen fixes Alkali sehr empfindlich und wird von ihm unter B. der Hydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH)OH$, aufgespalten. Beim Kochen mit W. zerfällt Phenylglyoximperoxyd in Formhydroxamsäure u. Benzonitriloxyd, welch'

letzteres sich zu Diphenylglyoximperoxyd polymerisiert. Die Vff. schlagen angesichts der neuen Struktur für den unrichtig gewordenen Namen Glyoximperoxyd die Bezeichnung *Furoxan* vor. Bei der Isoxazolinumlagerung der Furoxane zu Isoxazolonoximen (VII.) entsteht wahrscheinlich kein Nitroxim als Zwischenprod. Wie die

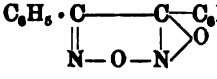
V. 

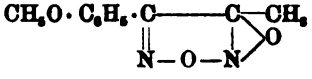
VI. 

VII. 

sterische Betrachtung der Furoxanformel zeigt, läßt sich dieselbe für die Entscheidung der Frage nach der Konfiguration der 1,2-Dioxime nicht heranziehen.

Experimenteller Teil. *Diphenylfuroxan* (VIII.) (2 g) liefert beim Erwärmen mit 1,5 g PCl_5 auf 100—120° *Diphenylfurazan*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Farblose Prismen, F. 94°. — *Anisylmethylfuroxan* (IX.) liefert in gleicher Weise ein im Benzolkern

VIII. 

IX. 

chloriertes Produkt: *Chloranisylmethylfurazan*, $C_{10}H_9O_2N_2Cl$ (X.). Weiße Tafeln aus A., F. 79—81°. — *Phenylfuroxan* (V.) reagiert sehr heftig mit PCl_5 und liefert *Phenylfurazan*.

Phenylglyoxim, $C_6H_5 \cdot C(NOH)—C(NOH)H$. Wird dargestellt, indem man das aus 100 g Acetophenon mit Amylnitrit und Natriumäthylat erhaltene Natriumsalz des Isonitrosoacetophenons in wenig W. mit 40 g Hydroxylaminchlorhydrat in verd. A. stehen läßt. Oxydiert man das Glyoxim zu je 5 g mit Stickstofftetroxyd (je 2,8 g) in absol. Ä., so erhält man *Phenylfuroxan* (V.). Farblose Tafeln aus Methylalkohol oder Bzl. + PAe., F. unscharf 95° unter Zers. Sehr empfindlich gegen Alkalien, aber beständig gegen SS. Beim Lösen in verd. Natronlauge erhält man eine gelbe Lsg., die eine Hydroxamsäure enthält. Die Isolierung derselben gelang nicht. — *Phenyloxyfurazan*, $C_8H_6O_2N_2$ (VI.), entsteht durch Lösen von Phenylfuroxan in der berechneten Menge eiskalten verd. Alkalis u. sofortiges Wiederansäuern, besser aber, wenn man 3 g Phenylfuroxan in 100 ccm Ä. löst und mit einer kalten Lsg. von 2,2 g Soda in 50 ccm W. 1 Stunde schüttelt. Farblose Nädelchen aus Bzl., F. 110—111° unter stürmischer Zers.; bei 105° Gelbfärbung und Sinterung, sll. in A. Ziemlich unbeständig. Sofort l. in Alkali; liefert hierbei ebenfalls die vorher beschriebene Hydroxamsäurelsg. — *Oximidobenzoylamidoxim*, $C_8H_9O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH)NH_2$. Aus 2 g Phenylfuroxan in 50 ccm Ä. beim Schütteln mit eiskaltem Ammoniak. Farblose Blättchen aus Chlf. + Essigester. F. 154° nach vorherigem Sintern, ll. in A., Eg., sll. in Ä., wl. in Bzl., Chlf., swl. im W. u. PAe., l. in Alkalien und SS. $FeCl_3$ gibt olivbraune Färbung. — *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{17}O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot C(:NOCO \cdot C_6H_5)—C(:NOCO \cdot C_6H_5)NH_2$. Aus der ammoniakal. Lsg. des Oximidobenzoylamidoxims mit Benzoylchlorid und Soda. Blättchen aus h. A., F. 175—176°. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot C(NOH)—C(NOH) \cdot NH \cdot NHC_6H_5$. Aus Phenylfuroxan in Bzl. mit Phenylhydrazin Krystalle aus A., F. 173° unter Zers. *Verb.* $C_6H_5 \cdot C(NOH)—C(NOH)NHC_6H_5$. Aus Phenylfuroxan u. Anilin. F. ca. 180° unter Zers. Kocht man Phenylfuroxan mit W., so tritt der Geruch nach (Benzonitril u.) Benzonitriloxyd auf, das sich in polymerisierter Form als *Diphenylfuroxan* nachweisen läßt.

1-Anisyl-2-isonitrosoisoxazolin, $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (XI.). 5 g Anisylmethylfuroxan wurden mit 26 ccm 16%ig. methylalkoh. Kalilauge gekocht, mit W. versetzt und mit HCl gefällt. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 172° unter Zers., unl. in Soda. Reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. u. ammoniakal. $AgNO_3$. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{14}O_4N_2$. Weiße Nädelchen aus A., F. 143°. Das Isonitrosoisoxazolin enthält

also nur ein ionisierbares Wasserstoffatom. Um nachzuweisen, daß bei der Isoxazolinumlagerung auch intermediär kein offenes Spaltungsprod. entsteht, wurde die aus Anisylmethylfuroxan mit methylalkoh. KOH erhaltene Lsg. direkt mit 5,7 g Dimethylsulfat methyliert. Es entstand das der Benzoylverb. entsprechende *Anisylmethylisonitrosoisoxazolin*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 107 bis 108°.

Die disubstituierten Furoxane reagieren weder mit Ammoniak, noch mit Aminen oder Phenylhydrazin. Auch beim Kochen mit Kalilauge tritt keine Veränderung ein. Mit organischen Magnesiumverbb. bilden die Furoxane labile Additionsprodd., aus denen sie mit W. wieder regeneriert werden. Schließlich wurden noch folgende vergebliche Verss. zur Darst. des Anisylfuroxans unternommen. Aus 3 g Methoxystyrol in 60 ccm Lg. wird auf 45 ccm verd. H_2SO_4 und 4 Mol. gesättigter Nitritlsg. das *Pseudonitrosit* (weißes, krystallinisches Pulver, Zers. bei 107°) hergestellt u. mit Wasserdampf destilliert, wobei Anisylnitroäthylen übergeht. Aus dem Rückstand erhält man durch Ausäthern *p-Methoxystyrolnitroxim* (*Oxim des p-Methoxy-α-nitroacetophenons*), $C_9H_{10}O_4N_2$ (XII.). Farblose Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 112°. Zers. bei

X. $CH_3O(Cl)C_6H_3 \cdot C(=N-O-N=)C \cdot CH_3$ XI. $CH_3OC_6H_3 \cdot C(=N-)C(:NOH)-CH_2-O$ XII. $CH_3OC_6H_3 \cdot C(=NOH)-CH_2-NO_2$

135°, l. in W., zll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. Eine Wasserabspaltung zum Furoxan ließ sich hier nicht bewirken. (LIEBIGs Ann. **358**. 36—70. 6/12. [14/10.] 1907. München. Chem. Lab. der K. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über ein Isomeres des Sparteins, das Isospartein.* (Forts. von S. 472). Das *Isospartein*, $C_{15}H_{26}N_2$, ist, frisch destilliert, ein farbloses, völlig oder fast völlig geruchloses Öl, welches sich aber im Laufe einiger Tage trübt und alsdann einen spermaartigen Geruch annimmt, $Kp_{16,5}$. 177,5 bis 179° (korr.), unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., PAe., $[\alpha]_D$ = —25° 01 (in 10%ig. absol.-alkoh. Lsg.), D^{17}_4. 1,02793, n^{17}_D = 1,53319. — Dichlorhydrat, sehr zerfließliche Krystalle. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 1{,}5\,H_2O$, Krystallbüschel aus verd. HCl, schwärzen sich bei 230°, zers. sich bei 257—260°. — Das Sulfat konnte nur als Sirup, ll. in W., A. und Holzgeist, unl. in Ä. und Aceton, erhalten werden. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HJ$, (l. c.), erhalten auch durch Zers. des Dijodhydrats mittels überschüssiger k. Sodalsg., Krystalle, F. 202° (korr.), $[\alpha]_D$ = —33° 2 (in 5,5%ig. methylalkoh. Lsg.), wl. in k. W. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HJ + H_2O$, aus der Base oder dem Monojodhydrat, Krystalle aus verd. A., optisch inaktiv. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$, (l. c.), läßt sich durch Einw. von CH_3J auf die Base nicht erhalten, Krystalle, F. 232° (korr.), wl. in W., l. in Chlf., $[\alpha]_D$ = —18° 39 (in 1,25%ig. wss. Lsg.), = —16° 79 (in 6,2%ig. methylalkoh. Lsg.). — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J \cdot HJ + H_2O$, Krystalle aus 95%ig. A., $[\alpha]_D$ = —11° 80 (in wss. Lsg.), wird bei 145° wasserfrei, zers. sich bei 220—225° unter Verlust von CH_3J u. B. von Isosparteinjodhydrat. — Pikrat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, Nadeln aus Aceton, F. 178° (korr.). — Das Isospartein ist wie das Spartein eine gesättigte ditertiäre Base, die am N nicht methyliert ist. Mol.-Refr. = 70,67. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1343—45. [23/12.*] 1907.) DÜSTERBEHN.

Amedeo Colombano, *Über das Solanin aus Blüten von Solanum tuberosum Linn.* (Forts. von S. 473.) Die Blüten enthielten 6—7‰ Alkaloid, grüne Beeren etwa 10‰. Das aus den Blüten gewonnene *Solanin* entsprach ganz dem aus Samen von *Solanum tuberosum* gewonnenen Solanin. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{52}H_{91}O_{11}N$; Krystalle, die beim Erhitzen mit mittlerer Flamme bei 225°

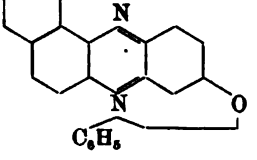
etwas gelb werden, bei 254° sich zusammenziehen und bei 258° sich zu zers. anfangen; bei 260—263° ist die Zers. eine vollständige; bei einer Badtemperatur von 250—254° nimmt die Substanz ein gelbrotes, gummiartiges Aussehen an. Dasselbe Verhalten und dieselbe Zus. zeigte auch käufliches Solanin (SCHUCHARDT) aus S. tuberosum. — Solanin aus *Solanum sodomaeum* gibt (1 g) in 50 ccm 2%ig HCl bei gewöhnlicher Temperatur ein Solaninchlorhydrat der Formel $C_{54}H_{94}N_2O_{18}$, HCl bezw. $C_{54}H_{94}O_{18}N_2$, HCl, $^1/_2H_2O$, F. 208—210°, das mit $PtCl_4$ einen gelblichen Nd., F. 160—165°, mit $AuCl_3$ einen hellgelben gelatinösen Nd., F. unter Zers. 135°, und mit $HgCl_2$ einen weißen, gelatinösen Nd. gibt. Mit KOH bildet das Chlorhydrat, das übrigens auch wie die freie Base linksdrehend ist — in alkoh. Lsg. im 200 mm-Rohr bei 21° beträgt die mittlere Ablenkung —0,31°, — das Solanin zurück. Solanin aus S. tuberosum lieferte unter denselben Bedingungen mit HCl kein Chlorhydrat, sondern blieb unverändert. Mit sd. 2%ig. HCl am Rückflußkühler lieferte Solanin aus S. sodomaeum ein *Solanidin*, F. 190—192°, wl. in Ä., Solanin aus S. tuberosum dagegen ein *Solanidin*, F. 210—215°, beide linksdrehend. — Verss., Solanin mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin in Rk. zu bringen, waren bisher ergebnislos. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 755—62. 1/12. 1907. Cagliari. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Ph. Wagner, *Über Cheirolin, ein schwefelhaltiges Alkaloid.* Der Vf. hat vor 7 Jahren ein geschwefeltes Alkaloid, *Cheirolin*, aufgefunden, das wohl die erste, in einer Droge gefundene, S-haltige Pflanzenbase ist. Ähnliche Verbb. scheinen in geringer Menge in vielen Cruciferenarten vorhanden zu sein, und auf ihre Anwesenheit ist wohl die Schwefelreaktion von verschiedenen Ölen zurückzuführen. — Zu seiner Darst. werden die Samen des Goldlacks (Cheirantus cheiri) fein gestoßen, mit einer 5%igen Sodalsg. befeuchtet, mit Ä. erschöpft, der äth. Lsg., die Öl und Alkaloid enthält, letzteres durch 5%ige H_2SO_4 entzogen und die saure Lsg. nach Zusatz von Soda mit wenig Ä. geschüttelt. Aus letzterem entsteht das *Cheirolin* in farblosen Prismen der Zus. $C_9H_{16}O_7N_2S_2$ vom F. 46—48°, die ll. in A., Chlf, Essigester, fast unl. in W. und PAe. sind; die Lsgg. reagieren neutral. Nach SCHMIEDEBERG wirkt es antipyretisch und ähnlich wie Chinin. In verd. wss. Lsg. wird es durch HgO entschwefelt, und es entsteht *Cheirol* (von der Zus. C = 36,61, H = 6,77 und N = 9,33); Nadeln (aus A.), F. 172,5°. Das Cheirolin des Vf. ist nicht identisch mit dem Cheirinin von REEB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 131.); letzteres ist S-frei, l. in W. und hat F. 73—74°. (Chem.-Ztg. **32**. 76—77. 22/1. Waldhof-Mannheim und Worms.) BLOCH.

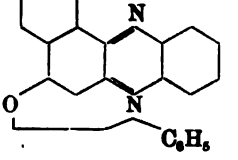
Hans Meyer, *Über Arecaidin und Arecolin.* Mit Bezug auf die Arbeit von WOHL u. JOHNSON (S. 381) erinnert Vf. daran, daß er bereits vor 6 Jahren (Monatshefte f. Chemie **23**. 22; C. **1902**. I. 820) die Konstitution von Arecaidin und Arecolin festgelegt hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 131. 18/1. 1908. [16/12. 1907.].) JOST.

F. Kehrmann und **K. L. Stern**, *Konstitution der Rosindone und Isorosindone.* Ebenso wie das negative Verhalten des Isorosindons gegen Arylmagnesiumsalze

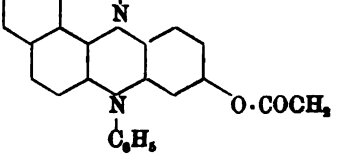
I.



II.

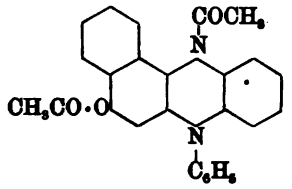


III.

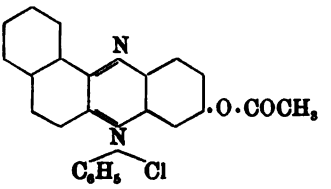


(DECKER, WUERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2653; C. **1906**. II. 1206) sind auch die von den Vff. untersuchten *Reaktionen des Rosindons, Isorosindons und ihrer Leukoverbb. mit Essigsäureanhydrid* nur unter Zugrundelegung der „*Phenolbetainformeln*“ I. für das Isorosindon und II. für das Rosindon zu verstehen. Die beiden Farbstoffe gehen beim Kochen mit dem Säureanhydrid u. Zinkstaub in die farblosen acetylierten Leukoverbb. III. und IV. über, die bei der Oxydation mit

IV.

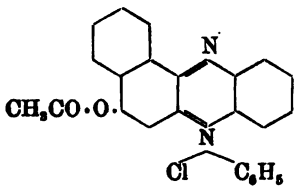


V.



$FeCl_3$ eine Acetylgruppe abspalten und glatt die Acetoxyazoniumsalze V. und VI. liefern. Unter Öffnung des Phenolbetainringes erhält man V. auch durch direkte Addition von Acetanhydrid an Isorosindon, während die gleiche Rk. beim Rosindon nicht gelang; ganz ebenso wie das Isorosindon verhalten sich das Naphthoprasindon (KEHRMANN, SUTHERST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 946; C. **99**. I. 1036) und das 2-Methylisorosindon. Die Acetoxyazoniumsalze sind in k. W. unverändert l., bilden aber beim Kochen mit Wasser die Indone zurück.

VI.



Diacetylleukoisorosindon (III.) entstand bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in eine sd., Natriumacetat enthaltende Acetanhydridlsg. von Isorosindonchlorhydrat bis zur Entfärbung; Täfelchen aus A.; F. 215° unter geringer Zers.; unl. in W., sl. in sd. A.; ll. in sd. Eg. und Essigsäureanhydrid; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich schnell blutrot und fluoresciert dann stark feuerrot. — Beim Zutropfen von konz. $FeCl_3$-Lsg. oxydiert sich das Diacetylleukoisorosindon zum *Acetoxyphenylnaphthophenasoniumchlorid* (V.), dessen *Eisendoppelsalz*, $C_{24}H_{17}O_3N_2Cl_4Fe$, in gelbbraunen Kryställchen zur Abscheidung gelangt; wl. in Eg., leichter in A., sll. in k. W. mit orangegelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz; die Lsg. schmeckt bitter u. rötet sich bei Zimmertemperatur langsam, beim Kochen schnell, unter B. von Isorosindon; die rotviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von Eis braungelb, dann rot, schließlich orangegelb. Das gleiche Oxoniumchlorid entstand, als eine natriumacetathaltige Lsg. von Isorosindon in Acetanhydrid mehrere Monate sich selbst überlassen blieb.

Das aus Nitroso-o-kresol und Phenyl-β-naphthylamin erhältliche *2-Methylisorosindon* verwandelte sich bei der Reduktion seiner Acetanhydridlsg. mit Zinkstaub in *Diacetylleuko-2-methylisorosindon;* farblose, bei 242° zu einer roten Fl. schm. Krystalle; unl. in W.; in A. und Eg. viel leichter l. als das niedrigere Homologe. — Gab bei der Oxydation mit $FeCl_3$ das *2-Methyl-3-acetoxy-N-phenylnaphthophenasoniumchlorid-Doppelsalz*, $C_{25}H_{19}O_3N_2Cl_4Fe$, in wl. gelbbraunen Täfelchen, die in k. W. mit orangegelber Farbe und gelber Fluorescenz ll. sind. Die wss. Lsg. wird durch Anilin, sowie die Berührung mit der menschlichen Haut sofort unter Abscheidung von Methylisorosindon zersetzt, ist aber im übrigen weit beständiger als die des gleichen Doppelsalzes von V. und liefert beim Zufügen der dem $FeCl_3$ äquivalenten Menge Na-Acetat und Aussalzen mit Kochsalz das freie *Asoniumchlorid* in gelbroten, in k. W. sll. Nädelchen. — Pt-Salz, $(C_{25}H_{19}O_3N_2)PtCl_6$, feuerrotes, krystallinisches Pulver. — Nitrat. Ziegelrote, in k. W. ll. Nädelchen. —

Das in einer alkoh. Lsg. des *2-Methylisorosindonchlorhydrats* auf Zusatz von $FeCl_3$ in metallgrünen Krystallen ausfallende *Doppelsalz* ist im Gegensatz zum Eisendoppelsalz der Acetoxyverb. in W. ganz unl. — Letzteres wurde ferner durch Fällen einer mit W. verd. Lsg. von 2-Methylisorosindon in Essigsäureanhydrid, die 1 Monat im Zimmer gestanden hatte, mit $FeCl_3$ gewonnen.

Diacetylleukorosindon (IV.) konnte durch Reduktion von Rosindon mit Zinkstaub + Acetanhydrid nur undeutlich krystallisiert erhalten werden; es ist in A. u. Eg. sll. und wird durch Behandeln mit $FeCl_3$ in das schön krystallisierte *Eisendoppelsalz des 6-Acetoxy-N-phenylnaphthophenazoniumchlorids* (VI.) verwandelt, das in W. und A. mit citronengelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz ll. ist; längeres Stehenlassen oder Aufkochen zers. die Lsg. unter B. von Rosindon; Lsg. in konz. H_2SO_4 grün, im durchfallenden Licht purpurrot, nach dem Verd. mit Eg. rot, dann gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 12—17. 18/1. 1908. [1/12. 1907.] Mülhausen. Chemieschule. — Genf. Univ.-Lab., Abteil. Prof. PICTET.) STELZNER.

W. W. Sawjalow, *Über das Plastein.* Bei der Verdauung des Plasteins bilden sich alle Albumosen- und auch Peptonfraktionen; die Entstehung des Plasteins ist demnach ein synthetischer Prozeß, bei dem mehrere Albumosenmoleküle teilnehmen. Die Unterss. des Vfs. ergeben, daß die Rk. der Plasteinbildung nicht die Geschwindigkeit der monomolekularen Rk. zeigt und das Plastein mindestens aus zwei, vielleicht aus drei Molekülen sich bildet. Damit stimmt es überein, daß das Mol.-Gew. des Plasteins im Mittel zweimal höher ist (6087) als das größte bekannte Mol.-Gew. der Albumosen. — Das Plastein erscheint in der fermentierenden Fl. zuerst in einer l. Form; um diese zu erhalten, muß der Vers. bei 40° ausgeführt werden. Die B. des Plasteins muß als eine umgekehrte Rk. von Pepsin angesehen werden.

Das Plastein ist in reinem W. unl., in NaCl-Lsgg. swl., ll. in kaustischen und kohlensauren Alkalien und in SS., l. in w. A. Aus alkal. Lsg. fällt es beim Kochen aus. Bei geringerer Konzentration anwesender Neutralsalze koaguliert das Plastein in 1—3 Tagen, bei höherer augenblicklich. Zus. von Plastein (aus Mandelglobulin, Ovoglobulin, Ovalbumin, Pepton WITTE, Pepton GEHLE, Serumalbumin, Serumglobulin, Edestin) im Mittel: C 55,26%, H 7,44%, N 14,99%, S 1,16%, O 21,26%; ein und dasselbe Plastein kann demnach aus verschiedenen Eiweißstoffen erhalten werden. Andere Präparate weisen eine etwas abweichende Zus. auf (C 53,49—57,3%). Was die N-Verteilung anlangt, so fand Vf.: Basen-N 23,67%, Monoaminosäuren-N 76,33%, NH_3-N 5,35%, N anderer Basen 18,32%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 119—50. 31/12. [6/11.] 1907.) RONA.

Physiologische Chemie.

Brocq-Rousseu und **Edmond Gain**, *Über die Existenz einer Peroxydiastase in trocknen Samen.* Für eine große Anzahl von Pflanzenarten (cf. Original) haben Vff. in den Schnittflächen u. den mit k. W. gewonnenen Extrakten der getrockneten Samen die Ggw. eines oder mehrerer Peroxydiastasen nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1297—98. [16/12. 1907*].) LÖB.

Ciro Ravenna u. **Arrigo Peli**, *Blausäure und die Assimilation des Stickstoffs in den grünen Pflanzen.* MELCHIOR TREUB wies durch Verss. mit Pangium edule (Ann. du Jardin Botanique de Buitenzorg **13**. 1) nach, daß sich hauptsächlich im Blatt die für die Pflanze so wichtige Blausäure bildet, daß zu ihrer B. die Ggw. von Kohlehydraten und anorganischen stickstoffhaltigen Substanzen (Nitraten)

unbedingt erforderlich ist, und daß die Wkg. des Lichts nur für die Synthese der Kohlehydrate notwendig ist. TREUB faßt die Blausäure als erstes Stickstoffassimilationsprod. der Pflanzen auf, wofür auch weitere Verss. mit Phaseolus lunatus (Ann. du Jardin Botan. de Buitenzorg [2] 4. 86) sprachen. Vff. benutzten zu ihren Verss. *Sorghum vulgare* und konnten darin neben gebundener auch geringe Mengen — besonders in den Blättern junger Pflanzen — freier Blausäure nachweisen. Die Blätter von Sorghum sind am reichsten, die Wurzel am ärmsten an Gesamtblausäure; ihre Menge nahm vom Morgen zum Nachmittag zu. Ferner ließ sich in Sorghum vulgare, einfach mit einer Diphenylaminlsg. in konz. H_2SO_4-Lsg., die Ggw. von Nitraten nachweisen. Vff. folgern aus ihren Unterss., bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, a) die B. von Blausäure in Sorghum vulgare ist der direkten gleichzeitigen Wkg. der Kohlehydrate und der Nitrate zuzuschreiben. b) Wenn die Kohlehydrate und die Nitrate entzogen werden, nimmt die Menge der Cyansäure rasch ab. c) Das Licht begünstigt die B. der Blausäure, vorausgesetzt daß die Chlorophyllfunktion nicht behindert wird. Daher läßt sich der Schluß nicht von der Hand weisen, daß in Sorghum vulgare die Blausäure die einfachste organische Substanz ist, die sich bei der Synthese der Proteinsubstanzen nachweisen läßt. (Gaz. chim. ital. 37. 1I. 586—600. 31/12. [12/10.] 1907. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

J. Beauverie, *Beobachtungen über die Bildung der Aleuronkörner während der Samenreife.* Die metachromatischen Eigenschaften der Globoide ermöglichen es, die Entw. der Aleuronkörner in den Samen während der Reife der letzteren zu verfolgen. Das Auftreten der Aleuronkörner in den Vakuolen des Cytoplasmas geht demjenigen der Krystalloide u. der amorphen Substanz voraus, entgegen der Ansicht von WAKKER, nach welcher sich die Krystalloide zuerst bilden. Granulationen, welche die Eigenschaften der Globoide besitzen, zeigen sich sehr früh nicht nur im Kern und im Eiweiß, sondern auch in der Samenschale, dort wo sich Globoide nicht bilden werden. Entgegen der bisher geltenden Ansicht, kann also die Globoidsubstanz in dem Samen ein vom Aleuronkorn getrenntes Dasein führen; dieses kann außerhalb der ersteren existieren, während man sie nur als ein Einschluß dieser Aleuronkörner betrachtet hat. Später wird gezeigt werden, daß Samen zu existieren scheinen, welche frei von sogenannten Aleuronkörnern sind, jedoch Granulationen besitzen, welche Globoide vertreten. — Zum Färben der Globoide dient Unna- und Kresylblau, zum Fixieren Formol. Fixierungsmittel, welche Essigsäure enthalten, sind zu vermeiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1345—47. [23/12*.] 1907.) DÜSTERBEHN.

Marcel Mirande, *Über den Ursprung des Anthocyans, gefolgert aus der Beobachtung einiger parasitärer Blattinsekten.* Vf. hat die aus den Blättern von etwa 60 verschiedenen Pflanzen gebildeten Larvenhüllen anatomisch mikrochemisch untersucht und dabei folgendes festgestellt. Damit B. von Anthocyan erfolgen kann, müssen nachstehende allgemeine Bedingungen außer der Lichtwrkg. vorhanden sein. 1. Unterbrechung des Baststromes, 2. Anhäufung von ternären Substanzen, wie Phloroglucin, Tannin, Glucose, 3. Ggw. einer Oxydase. Wenn einer dieser Faktoren mehr oder weniger fehlt, tritt die Rötung nicht oder in weniger intensivem Maße auf. So fehlt z. B. in Corylus avellana die Oxydase, daher unterbleibt hier die Rötung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1300—2. [16/12*.] 1907.) DÜSTERBEHN.

W. Lubimenko, *Beobachtungen über die Bildung des Chlorophylls in den höheren Pflanzen bei verschieden starker Belichtung.* Für die B. des Chlorophylls existiert ein Belichtungsoptimum, welches unter der natürlichen Intensität des

Tageslichts liegt. Das Belichtungsoptimum ist für die verschiedenen Pflanzenarten verschieden; ebenso schwankt es bei ein und derselben Pflanze mit der Temperatur. In biologischer Hinsicht zeigen die Ergebnisse der Unters., daß die grüne Pflanze sich einer schwächeren Belichtung durch eine Verstärkung der Chlorophyllbildung anzupassen vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1347—49. [23/12°.] 1907.) DÜSTERBEHN.

Ernst Tezner, *Beiträge zur Analyse der Gefrierpunktserniedrigung physiologischer Flüssigkeiten. I. Mitteilung. Gefrierpunktserniedrigung von Gemischen.* Befinden sich in einem Lösungsmittel zwei Nichtelektrolyte gel., so addieren sich ihre Depressionen. (WILDERMANN 1896.) Zweifelhaft ist das für den Fall, daß die Lösungsgenossen ein Elektrolyt und ein Nichtelektrolyt sind. Die einfachen Gesetze gelten hier voraussichtlich nur näherungsweise. Der Vf. wendet *Phenol*, *Resorcin*, *d-Glucose*, *Saccharose* und *Harnstoff* in $^1/_{50}$—$^1/_{500}$ n. Lsgg., und $^1/_{25}$ n. NaCl und Na_2SO_4. Benutzt wird ein in $^1/_{200}°$ geteiltes Thermometer mit konstanter Quecksilberfüllung. Die Korrekturen für Außenbad, Rührwärme und herausragenden Faden sind ca. 0,0002°, während die Unsicherheit der Messung 0,0005° ist. Die Depressionen der Nichtelektrolyte werden in verschiedenen Konzentrationen für sich bestimmt und mit einer Interpolationsformel ausgedrückt. Diese müssen im Original eingesehen werden.

Die Partialdepressionen summieren sich nicht. Die gefundene Depression der gemischten Lsg. ist meist geringer als die Summe, und zwar um so mehr, je größer die Konzentration der Nichtelektrolyten ist. Doch läßt sich die Gesetzmäßigkeit nicht in einer exakten Form wiedergeben, da die Differenzen höchstens 0,002° sind. Die bisherigen Literaturangaben widersprechen dem Befunde des Vfs. nicht.

Für die Physiologie sind die Abweichungen wohl zu klein, um in Betracht gezogen zu werden. Die osmotische Konzentration muß beim Mischen geringer geworden sein. Eine chemische Rk. zwischen den Lösungsgenossen als Ursache der zu geringen Depression ist auszuschließen; eine Änderung des Polymerisationsgrades ist unwahrscheinlich. Es bleibt also zur Erklärung eine Abnahme der Dissoziation des Elektrolyten infolge des Zusatzes. Darauf weisen schon die Resultate früherer Forscher hin, speziell ARRHENIUS' Messungen des Leitvermögens an gemischten Lsgg. Die Ursache des Dissoziationsrückgangs dürfte die Herabsetzung der DE. des Lösungsmittels durch den gel. Nichtelektrolyten sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 95—109. 10/12. [17/11.] 1907. Budapest. Physiol. Inst. d. K. Univ.). W. A. ROTH-Greifswald.

M. Mosse, *Wirken weiße Blutkörperchen heterolytisch?* Die Verss. wurden in Anlehnung an die JACOBYsche Versuchsanordnung so angestellt, daß einerseits die Wrkg. von Knochenmarksaft, andererseits die von Lymphdrüsensaft auf die Spaltung von Lungengewebe untersucht wurde. Beide Säfte, also weder Leukocyten- noch Lymphocytensaft des gesunden Hundes vermehrten den bei der Autolyse der Lunge entstehenden, nicht koagulablen N; sie wirken somit nicht heterolytisch. Damit ist nicht gesagt, daß in pathologischen Fällen die Verhältnisse ebenso liegen. (Münch. med. Wchschr. **55**. Nr. 5. Berlin. Med.-poliklin. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Oskar R. von Wunschheim, *Über den Antikörper gegen Staphylolysin im menschlichem Blutserum und seinen Eiweißfraktionen.* Nach NEISSER existiert im Menschenserum ein Körper, welcher die blutlösende Wrkg. des Staphylotoxins zu neutralisieren vermag, also gegen das Hämotoxin der Staphylokokken als Antitoxin reagiert. Will man die Existenz dieses Körpers durch Mischung von Menschenserum (Antitoxin) mit Stapylolysin (Toxin) und Zusatz von Kaninchenerythrocyten,

die bei entsprechender Dosierung von Toxin und Antitoxin ungel. bleiben müssen, dartun, so muß man das Menschenserum zunächst inaktivieren, um die Lsg. der Kaninchenerythrocyten durch das aktive heterologe Serum zu verhindern. Der Antikörper im Menschenserum wird durch die Inaktivierung ($^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 56°) nicht beeinflußt. Vf. legte sich die Fragen vor, welche Fraktion des menschlichen Serums (durch Ammonsulfat nach HOFMEISTER hergestellt) der Träger des Antikörpers gegen Staphylolysin sei, und wie sich dieser Körper hinsichtlich seiner Thermolabilität verhält. Es zeigte sich, daß der Antikörper des Menschenserums an die Globulinfraktion gebunden ist. Derselbe wurde durch Erwärmen des Serums durch $2^1/_2$ Stunden bei 65° nicht oder nur wenig geschädigt, und in einem Falle wurde selbst durch $^1/_2$-stdg. Aufenthalt bei 80° die antitoxische Wrkg. nicht beeinträchtigt. Einstündiges Erwärmen auf 75° vernichtete die antitoxische Kraft der Globulinfraktion des Menschenserums. (Festschrift f. Prof. HANS CHIARI 1907. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

W. Glikin, *Zur biologischen Bedeutung des Lecithins.* I. Mitteilung. Frühere Unterss. (vgl. Biochem. Ztschr. **4**. 235; C. **1907**. II. 343) haben ergeben, daß das Mark junger Tiere einen bedeutend höheren Lecithingehalt aufweist als das ausgewachsener, daß der Lecithingehalt mit dem Wachstum des Tieres abnimmt, ferner, daß die neugeborenen Tiere einen großen Vorrat an Lecithin mit auf die Welt bringen. Weitere Verss. des Vfs. zeigen, daß blind und hilflos geborene Tiere (Kaninchen, Hund, Katze, Mensch) mit einem höheren Lecithingehalt auf die Welt kommen als die entwickelter geborenen (wie Kalb, Ferkel etc.), und noch größer sind die Unterschiede bei den Vögeln, den Nesthockern und Nestflüchtern. Die Eidotter der Nesthocker zeichnen sich von den Eidottern der Nestflüchter durch einen bedeutend höheren Lecithingehalt aus. (Biochem. Ztschr. **7**. 286—98. 19/12. [31/10.] 1907. Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochschule.) RONA.

S. Weber, *Physiologisches zur Kreatininfrage.* Vf. benutzte in seinen Unterss. zur Best. des Kreatins, resp. des Kreatinins die Methode von FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 223—42; C. **1904**. I. 1109). Diese vergleicht in einem geeigneten Colorimeter die Intensität der bei der JAFFÉschen Kreatininrk. in natronalkal. Pikrinsäurelsg. auftretenden Färbung mit einer empirisch bestimmten Kaliumdichromatlsg. Vorhandenes Kreatin wird zur Gesamtkreatininbest. durch Erhitzen mit HCl in Kreatinin verwandelt, wobei häufig Braunfärbung auftritt, die eine Fehlerquelle der Methode bildet. Eine weitere Schwierigkeit tritt bei der Best. des Muskelkreatins auf, das nur schwierig völlig extrahierbar ist. Am besten erwies sich vorausgehende hydrolytische Behandlung mit 1%ig. HCl. Die erhaltenen Resultate sind folgende: Der Herzmuskel gibt im LANGENDORFFschen App. bei guter Tätigkeit erhebliche Mengen Kreatinin oder Kreatin an die Durchströmungsflüssigkeit (RINGERsche Lsg.) ab. Die Abscheidung ist geringer beim schwächer arbeitenden, — Null beim ruhenden Muskel. Die Menge des Muskelkreatinins wird durch Muskelkrämpfe nicht erheblich beeinflußt, hingegen zeigt sich beim hungernden Hunde eine deutliche absolute Vermehrung des Harnkreatinins. Starke Muskeltätigkeit setzt bei gleicher Ernährung die Kreatininausscheidung des Hundes herab. Verfütterung von Fleischextrakt von bestimmtem Kreatin- und Kreatiningehalt vermehrt das Kreatinin im Harne mehr als der Zufuhr entspricht, setzt also eine Umwandlung von Kreatin in Kreatinin im Organismus voraus. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 93—112. 18/12. 1907. Greifswald. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

St. Dombrowski, *Über die chemische Natur des spezifischen Farbstoffs des Harns.* Als Ergänzung des Referates im C. **1907**. II. 1641 sei nach der aus-

führlichen Mitteilung des Vfs. folgendes nachgetragen: Das *Urochrom* hat die Eigenschaft einer Säure. Gibt in W. ll., in A. unl. amorphe Ba- und Na-Salze, wie ein amorphes Ag-Salz. Außer durch das Kupferacetat wird das Urochrom aus den Lagg. durch basisches Bleiacetat, Quecksilberacetat, Eisenchloridlsg., Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, nicht durch Jodjodkaliumlsg. und durch Jodquecksilberkaliumjodid gefällt. Wl. in absol. A., besser l. in 90%ig. A., unl. in Ä., Bzl., Essigäther, Chlf. — Wss. Urochromlagg. geben mit NaOH und Nitroprussidnatrium eine rasch verblassende, purpurrote Färbung. Freies Urochrom, zu SELMIs Reagens hinzugefügt, gibt eine himmelblaue Farbe unter Ausscheidung von Berlinerblau. Jodsäure wird durch Urochrom zu JH reduziert, hierbei wird J ausgeschieden. Goldchlorid, wie ammoniakalische Ag-Lsg. werden vom Urochrom nicht reduziert. Weder die sauren, noch die alkal. goldgelben Lagg. des Urochroms geben einen Absorptionsstreifen; die violetten Strahlen des Spektrums werden von schon schwachen Urochromlagg. absorbiert. Durch Umsetzung des Ag-Salzes mit Methyljodid wurde eine esterartige Verb. des Urochroms erhalten. — Was die Art der Bindung des S im Urochrom betrifft, ist noch anzuführen, daß 60,7% des Gesamt-S mit KOH als Sulfid abspaltbar und nur 10% in oxydierter Form gefunden wurden. Cystin wurde unter den Spaltungsprodd. nicht gefunden, sondern ein schwarzer, melaninartiger Körper, *Urolmelanin*, dessen Zus.: C 59,16%, H 4,91%, N 9,69%, S 3,55%, O 22,69%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 188—238. 31/12. [3/12.] 1907. Lemberg. Med.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

Bianca Bienenfeld, *Das Verhalten der Frauenmilch zu Lab und Säure.* Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Unters. waren die folgenden. Die Frauenmilch läßt sich nicht laben. Die in der schwach angesäuerten Milch auf Labzusatz beim Erwärmen entstehende Fällung ist nur eine Säurefällung u. hat mit der Labwrkg. nichts zu tun. Bei einer Acidität der Frauenmilch von ca. 2,4—3 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH in 10 ccm (erzeugt durch Zusatz von $^1/_{10}$-n. Milchsäure zur Milch) tritt beim Erwärmen auf 40°, aber auch schon in der Kälte, eine Abscheidung des Caseins ein. Dieses durch Säure gefällte Casein enthält nur 16,2% des Gesamtstickstoffs; es scheint ferner einen Kohlehydratkomplex zu enthalten. Die übrigen Eiweißkörper lassen sich durch Dreiviertelsättigung mit Ammoniumsulfat aussalzen. (Biochem. Ztschr. **7**. 262—81. 19/12. [28/10.] 1007. Wien. Lab. d. SPIEGLER Stiftung.) RONA.

V. Henriques und **C. Hansen**, *Über die Bedeutung der sogenannten „Pflanzenamide" für den Stickstoffumsatz im tierischen Organismus.* Die an Ratten angestellten Futterungsverss. ergaben, daß Asparagin als einzige N-haltige Substanz der Nahrung nicht imstande ist, einen fortwährenden Verlust an N zu verhüten. *Asparagin*, als Zuschuß zu einem N-freien Futter gegeben, ist ebenfalls nicht imstande, eine Ersparnis an dem fortwährenden N-Verlust hervorzubringen. „Amidsubstanzen", die aus ca. 8 Tage alten etiolierten Keimlingen (Vicia faba, Malzkeimen, Phaseolus vulg.) gewonnen werden, vermögen die Eiweißstoffe der Nahrung nicht zu ersetzen, können aber eine — wenn auch nur geringe — Ersparnis am täglichen N-Verbrauch bewirken. „Amide", die aus Kartoffeln dargestellt werden, scheinen keine Bedeutung als eiweißsparende Stoffe zu besitzen; ebenso verhalten sich Amide aus Rüben im Verein mit Leimpepton. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 169—87. 31/12. [2/12.] 1907. Kopenhagen. Physiol. Lab. der K. tierärztl. u. landw. Hochsch.) RONA.

Felix Lommel, *Über den Eiweißabbau bei parenteraler Eiweißzufuhr.* Der Hund reagiert auf parenterale Zufuhr von artfremdem Eiweiß mit einer sehr rasch ablaufenden Steigerung der N-Ausscheidung; hingegen wird das arteigene Serumeiweiß, wenn es in großen Mengen hungernden Hunden intravenös beigebracht

wird, nicht zersetzt. Bei parenteraler Eingabe von Caseinalbuminat findet keine Vermehrung des Harnstickstoffs statt. Wiederholte Einverleibung von artfremdem Eiweiß führte statt zur beabsichtigten Immunität zu schweren Krankheitserscheinungen („Serumkrankheit"). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 50—73. 18/12. 1907. Jena. Medizin. Poliklinik.) ABDERHALDEN.

P. Morawitz und **E. Rehn**, *Zur Kenntnis der Entstehung des Fibrinogens.* Vff. stützen durch histologische Unterss. die Resultate der chemischen Forschung von PFEIFFER (Ztschr. f. klin. Med. **33**. 215), LANGSTEIN und MAYER (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 68; C. **1904**. I. 468) und P. TH. MÜLLER (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 454; C. **1905**. II. 152), wonach mit Leukocytose einhergehende Erkrankungen von einer Fibrinogenvermehrung begleitet sind, die namentlich im Knochenmark und in anderen blutbildenden Organen vor sich geht. Vff. finden, daß bei Kaninchen, denen das entzogene Blut nach der Methode von BIZOZZERO (Internationale Beiträge zur VIRCHOW-Festschrift 1891. Bd. I) durch Schütteln mit Glasperlen defibriniert worden und dann wieder injiziert worden war, sehr schnell eine Leukocytose, myeloide Rk. des Knochenmarks und myeloide Umwandlungen in Milz und Leber auftreten. Die myeloiden Umwandlungen bleiben aus, wenn nur Blutentziehungen u. Injektionen, nicht aber Defibrinierung (Ansatz von Hirudin) stattgefunden hat. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 141—55. 18/12. 1907. Heidelberg. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

Mario Flamini, *Die Wirkung des Phosphors auf den Kreislauf des Calciums bei normalen und bei rhachitischen Kindern.* Vf. sucht nachzuweisen, daß die Wrkg. des P bei rhachitischen Zuständen auf der Begünstigung der Ca-Aufnahme in den Knochen wie in der Nervensubstanz beruht. Er stellte folgende Verss. an: 3 normalen und 3 rhachitischen Kindern wurde nur Milch von bekanntem Ca-Gehalt gegeben, nach 5 Tagen wurde 3 Tage lang der Ca-Gehalt im Harn und in den Faeces bestimmt, dann P-Leberthran gereicht u. nach 12—20 Tagen wieder 3 Tage lang diese Ca-Bestst. ausgeführt. Bei den normalen Kindern wurde vor der P-Darreichung 37,4, 36,3, 26,6% und nach derselben 37,8, 46,1, 36,5% Ca der eingegebenen Nahrung im Körper zurückgehalten, bei den rhachitischen Kindern vorher 59,7, 56,8, 55,7% und nachher 68,2, 72,6, 61,1%. Gleichzeitige Bestst. des P-Gehaltes der Harne zeigte, daß dieser nach dem P-Gebrauch abnahm. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 653—63. Dez. 1907. Rom. R. Clinica. Pediat.) HEIDUSCHKA.

Vittorio Scaffidi, *Die Wirkungsweise des Caesiums auf das normale und auf das Fetther.* Vf. studierte die Wrkg. des Cs auf das Herz. Die Verss. wurden an Fröschen und Kröten mit einer $^1/_{10}$-n. CsCl-Lsg. ausgeführt, die meist in die Schenkel, einige Male unter die Haut des Rückens u. Unterleibes injiziert wurde. Die Resultate sind folgende: Das Cs erhöht beträchtlich die Arbeitsleistung des normalen Herzens und wirkt auch auf das Fetther ein. Letztere Tatsache läßt vermuten, daß die Caesiumwirkung sich nicht auf die Muskelfaser ausschließlich, sondern auch auf das Nervensystem erstreckt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 631 bis 652. Dez. 1907. Neapel. Ist. d. Patolog. gener. d. R. Univ.) HEIDUSCHKA.

Jean Gautrelet, *Wirkung einiger elektrolytisch eingeführter Metallionen auf das Herz.* K, Cu, Hg, typische Gifte für die Herzmuskulatur, rufen bei elektrolytischer Einführung ihrer Ionen aus ihren Salzlsgg. nur Spuren einer Muskelermüdung herbei. Das für das Herz ungiftige Mg wirkt als Ion stark ein. Fe^{III} lähmt die Herzmuskulatur und ist für das Nervensystem ungiftig. Ca u. Fe^{II} wirken tonisch auf das Herz und führen in stärkeren Dosen zum Tode des Tieres. Na und Ag sind

verhältnismäßig indifferent. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1308—9. [16/12. 1907*].) LÖB.

Oscar Gross, *Die Wirksamkeit des Trypsins und eine einfache Methode zu ihrer Bestimmung.* Das Prinzip der Methode besteht darin, daß eine schwach alkal. Caseinlsg. nach völliger Verdauung beim Ansäuern mit 1%ig. Essigsäure klar bleibt, während partielle Hydrolyse durch eine Trübung von ausgeschiedenem, unverdautem Casein angezeigt wird. Die hydrolytische Wrkg. einer Fermentlsg. ist proportional ihrer Konzentration und der Einwirkungsdauer. Die Konzentration der zu prüfenden Trypsinlsg., die zur vollständigen Hydrolyse einer gegebenen Menge (10 ccm) einer Caseinlsg. in einer bestimmten Zeit (15 Minuten) nötig ist, gibt ein reziprokes Maß für ihre Stärke. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 157—66. 18/12. 1907. Greifswald. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

W. Mc. Kim Marriott und **C. G. L. Wolf**, *Eiweißstoffwechsel bei Brombenzolvergiftung.* Die Verss. der Vff. ergeben bei Vergiftung mit *Brombenzol* bei einem in N-Gleichgewicht sich befindenden, gut ernährten Tiere (Hund) eine bedeutende Zunahme der ausgeschiedenen N-Menge. Bezüglich der N-Verteilung ist eine deutliche Zunahme des Kreatinins und Kreatins, wie der Harnsäure und der Purinbasen zu erwähnen, was auf eine Störung der Leberfunktion hinweist. Schwefel- und Stickstoffausscheidungen gehen fast parallel. Die Gesamtschwefelsäureausscheidung hat relativ abgenommen; fast der ganze oxydierte Schwefel wird in der Form von Ätherschwefelsäuren abgeschieden. Die Zunahme in der Ausscheidung des neutralen Schwefels ist sowohl relativ wie absolut. — Beim hungernden Tier verdoppelt sich am ersten Tage der Brombenzolverabfolgung die Gesamt-N-Ausscheidung, dem parallel ging die Gesamtschwefelausscheidung. Die relative Harnstoffausscheidung war merklich, bei entsprechender Steigerung des N-Gehaltes in der Aminosäurenfraktion, vermindert. — Die Verwertung sowohl schwefelfreier wie schwefelhaltiger Aminosäuren war wie beim normalen Tier. — Das Brombenzol wirkt auf den Stoffwechsel fast unmittelbar, die Veränderungen treten jedoch in den Beziehungen in den N-Komponenten früher zutage als in den Schwefelkomponenten. Die Verminderung der Desamidierungsfähigkeit scheint in den ersten vier Stunden nach der Verabreichung großer Mengen Nahrungseiweiß am deutlichsten zu sein. (Biochem. Ztschr. **7**. 213—61. 19/12. [15/8.] 1907. New York City. Depart. of Chemistry. CORNELL-Univ. Medical College.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Nawiasky, *Über die Ernährung einiger Spaltpilze in peptonhaltigen Nährböden.* Die vorliegenden Unterss. geben ein Bild von den Fällen, in welchen N-haltige Stoffe von den Bakterien nur im Wachstum oder auch anderweitig benutzt werden. Die vier untersuchten Bakterienspezies zeigten folgendes Verhalten: Vibrio Finkler nahm Albumosen, Peptone und den Rest-N (Extraktivstoffe) auf, am meisten die beiden ersten. Faecalis alcaligenes benutzt wenig Albumosen, sehr viel Pepton u. kann auch Kreatin verwerten. Bac. mesentericus verwertet Albumosen in erster Linie, dann Pepton, kleine Anteile von Kreatin und Aminosäure in der späteren Periode. Proteus nimmt viel Albumosen, weniger Pepton u. eine geringere Menge der Kreatingruppe auf. Bei Proteus ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Albumosen, noch ehe sie aufgenommen werden, in Peptone übergeführt werden. — Vf. berechnete ferner, wieviel auf 1 mg Bakterienernte mittlerer Menge an Nahrungs-N von den erwähnten vier Spezies aufgenommen wurde. Proteus ist der einzige unter

denselben, welcher mit großer Wahrscheinlichkeit „ein Fleischfresser" und echter Fäulniskeim, ein monotropher Mikrobe, ist. (Arch. f. Hyg. **64**. 33—61. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Berghaus, *Über die Ammoniakbildung bei einigen Bakterienarten.* Vf. weist nach, daß Bakterienwachstum und B. von NH_3 nicht proportional verlaufen, da selbst in den Fällen NH_3-Produktion stattgefunden hatte, wo die Zählung der Bakterien eine Vermehrung derselben nicht mehr nachwies, u. da bei verschiedenen Saprophyten, wie Bact. coli com., Proteus, Prodigiosus, Bac. faecalis alkalig., auch in späteren Stadien ihres Wachstums eine stärkere NH_3-Bildung stattfand, wogegen bei einigen pathogenen Mikroben, z. B. Cholera und Typhus, die Produktion von NH_3 dauernd eine geringe blieb und sich weit über die Periode des Wachstums u. der Anwesenheit kulturkräftiger Keime hinaus erstreckte. In der ersten Woche waren die NH_3-Mengen gering; von da an stiegen sie schnell, was auf die im Verhältnis zur Gesamtproduktion entstandenen großen Verluste an NH_3 durch Verdunstung zurückzuführen ist, besonders da das in der ersten Zeit gebildete NH_3 noch nicht die nötige Säuremenge zu seiner Bindung, wie in den späteren Perioden, vorfindet. Die Art der NH_3-Abspaltung in den einzelnen Perioden ist also eine verschiedene; sie ist bei den saprophytischen Keimen späterhin, namentlich wenn Neigung zum Sedimentieren eintritt, recht bedeutend. Durch Toluol oder Aceton abgetötete Bakterien produzieren ebenfalls noch NH_3. Diese durch „fermentative Zers." hervorgebrachte NH_3-Menge spielt bei der NH_3-Bildung zwar mit, steht aber doch sehr in zweiter Linie. (Arch. f. Hyg. **64**. 1—32. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Pierre Lesage, *Wirkung eines magnetischen Feldes von hoher Frequenz auf Penicillium.* In magnetischen Feldern mit hoher Frequenz werden Keimung und Wachstum des Penicilliums beschleunigt, aber nur indirekt, da der größte Teil der Wrkg., wenn nicht die ganze, der geringen Erwärmung durch das Solenoid zuzuschreiben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1299—1300. [16/12. 1907*].) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alfred Zucker, *Über die Beziehungen der Chemie und Pharmazie zur Entwicklung des deutschen Badewesens.* Vortrag auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte über den Einfluß von Chemie und Pharmazie auf die *Balneologie* (Pharm. Post **40**. 661—62; 29/9. 1907. Dresden.) BLOCH.

M. Wynter Blyth u. **Leonard Goodban**, *Die Bestimmung von Phenol und Kresol auf biologischem Wege.* Im Anschluß an die Ausführungen WYNTER BLYTHS über die einheitliche Bewertung von Desinfektionsmitteln (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 1183; C. **1907**. I. 1446) teilen Vff. Verss. mit, die sie über die desinfektorische Kraft von reiner Carbolsäure, o-, m- und p-Kresol unter den (l. c.) dargelegten Bedingungen angestellt haben. Wenn man mit Testbakterien (frisch gezüchteten Kulturen von Bacterium coli), deren Abtötungsbedingungen durch reine Carbolsäure und o-, m-, p-Kresol bekannt sind, im Handel vorkommende *Desinfektionsmittel* prüft, so läßt sich aus den Resultaten annähernd ein Schluß auf den Gehalt dieser Präparate an den genannten Verbb. ziehen. Wichtig ist dabei die peinliche Innehaltung der Temperatur u. die Verwendung aus Faeces frisch gezüchteter Kulturen von Bact. coli. Vff. geben eine Formel an, aus der man unter Anwendung bestimmter Verdünnungen den desinfektorischen Wert der Präparate und daraus den

Gehalt an Phenol und Kresolen weiter berechnen kann. (The Analyst **32**. 154 bis 159. Mai 1907.) PROSKAUER.

Hans Schneider, *Vergleichende Desinfektionsversuche zwischen Lysol und der neuen Kresolseife des Preußischen Ministerialerlasses vom 19. Oktober 1907.* Der Erlaß bestimmt, daß seitens der Hebeammen künftighin an Stelle von Lysol eine Kresolseife aus Kresol vom Kp. 199—204° (m- und p-Gemisch) verwendet werde. Diese Vorschrift stützt sich auf Mitteilungen von HERZOG und EMDE (Apoth.-Ztg. **22**. 104; C. **1907**. I. 1067), welche gefordert haben, daß aus dem gleichzeitig o-, m- und p-Kresol enthaltenden „Trikresol" die o-Verb. entfernt werden solle, da diese gegenüber der m- und p-Verb. an Desinfektionskraft erheblich minderwertig sei. Nach den vom Vf. früher ausgeführten Unterss. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **53**. 116; C. **1906**. I. 1897) existiert aber eine Minderwertigkeit von praktischer Bedeutung in Gemischen mit Seifen zwischen den drei Kresolen durchaus nicht.

Nur das m-Kresol ist etwas wirksamer, als die beiden Isomeren, wie das auch schon früher von C. FRAENKEL u. a. nachgewiesen ist. PROSKAUER hat in einer privaten Mitteilung an THOMS (HERZOG, Apoth.-Ztg. **22**. Nr. 8) hervorgehoben, daß die aus 60% m-Kresol enthaltendem Rohkresol nach den im Erlaß gegebenen Vorschriften hergestellte Kresolseife Staphylococcen gegenüber eine etwas stärkere Wrkg. zeigte, wie ein früher von THOMS bereitetes Leinölseifenpräparat, u. weniger schwächer wirkte als Lysol. Vf. hat vergleichende Desinfektionsverss. zwischen Lysol u. der neuen Kresolseifenlsg. unter Benutzung verschiedener Konzentrationen und Prüfungsmethoden angestellt u. nicht in einem einzigen unter 21 Fällen eine Überlegenheit der neuen Kresolseife gegenüber Lysol feststellen können. Lysol zeigte vielmehr fast durchweg eine erheblich höhere Wirksamkeit. (Ztschr. f. Medizinalbeamte **1908**. Nr. 2. Januar. Hamburg. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

W. D. Richardson, *Das Vorkommen von Nitraten in vegetabilischen Nahrungsmitteln, geräuchertem Fleisch und anderem.* Nach den Unterss. des Vfs. enthalten Pflanzen in jedem Stadium der Entwicklung Nitrate, besonders aber in den ersten Entwicklungsstadien. In reifen Pflanzenteilen, wie reifen Samen und Früchten, wurden nur kleine Mengen von Nitraten gefunden. In einigen Fällen, wie z. B. bei Rüben, bleiben aber beträchtliche Mengen von Nitraten in der reifen Pflanze zurück. Die Nitratmengen, die in Vegetabilien gefunden wurden, erreichten und überstiegen sogar zuweilen die Mengen, die sich in geräuchertem Fleisch vorfinden. Ein Mensch, der sich ganz oder teilweise von Vegetabilien nährt, konsumiert mehr Nitrate, als ein anderer, dessen Nahrung aus gemischter Kost und z. T. auch aus geräuchertem Fleisch besteht. Bei der Ernährung mit frischen Vegetabilien konsumiert die betreffende Person eine Menge von Nitraten pro Tag, die 1—2 g KNO_3 entspricht. Da frische Vegetabilien eine vollkommen unschädliche Kost darstellen, und kein Fall einer Schädigung durch Salpeter beim Genuß von geräuchertem Fleisch beobachtet worden ist, muß Salpeter in den Mengen, wie er in geräuchertem Fleisch vorkommt, als harmlos angesehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1757—67. Chicago. III. Chem. Lab. of SWIFT and Co.) ALEXANDER.

F. Schoofs, *Die Homogenisierung der Milch.* (Bericht für den 3. Internat. Milchwirtschaftskongreß.) Vf. berichtet über Verss., die von **Istas** und **Van Soest** im Hyg. Inst. der Univ. Lüttich mit nach dem GAULINschen Verf. homogenisierter Milch angestellt wurden. Die Ergebnisse sind, daß die Acidität der Milch durch das Homogenisieren nicht vermehrt und deren chemische Zus. nicht geändert wird. Wenn hierdurch die Einmischung fremder Fette in die Milch möglich ist, so war dies bei den untersuchten Proben nicht geschehen, wie die nähere Unters. des extra-

hierten Fettes ergab. Vorteile, die vom physiologischen Standpunkte aus der homogenisierten Milch eigen sind, sind noch nicht nachgewiesen worden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 22—24. Jan. Übersetzt von JOHS. KAUFMANN.) RÜHLE.

H. Droop Richmond u. E. Holl Miller, *Präservierende Mittel in Milch.* 1. Die *Milchsäuerung und die Wrkg. von präservierenden Mitteln.* Die Säuerung der Milch ist abhängig von der Zahl und Art der S. bildenden Organismen, von der Vermehrungsgeschwindigkeit der letzteren u. ihrem Vermögen, Milchsäure oder andere SS. zu bilden, von der Natur u. Menge der Bestandteile, welche das Wachstum u. ihr Milchsäurebildungsvermögen beeinträchtigen und schließlich von der Temperatur. Vff. haben den Einfluß der Salicyl-, Benzoe-, Phthalsäure, des β-Naphthols, Abrastols (Calcium- u. Natrium-β-naphtholsulfonats), Resorcins, Phloroglucins, Cyllins, Fluornatriums u. -kaliums, Natriumsulfits, Kaliummetabisulfits und der Borate studiert, u. kommen zu dem Schlusse, daß nur wenige von den aufgeführten Substanzen für die Milchpräservierung in Betracht kommen können. Hierher gehören die Borate, Benzoate, Salicylate und vielleicht noch das β-Naphthol. Formalin u. H_2O_2 wurden nicht geprüft; sie würden sich ebenfalls für diesen Zweck eignen.

2. Zum *Nachweis und zur Bestimmung von Präservierungsmitteln*, wie der *Benzoate*, empfehlen Vff. die Milch mit Essigsäure zu fällen und mit einem Gemisch von Ä. und PAe., oder Chlf. zu extrahieren. Der Auszug kann dann mit Fe_2Cl_6 auf die Ggw. von Benzoesäure geprüft werden, oder durch Reduktion der letzteren mittels met. Mg. zu Benzaldehyd, oder durch Überführung in Bzl. (durch trockene Dest. des Benzoats), bezw. in Nitrobenzol oder Anilin usf. — Zum Nachweise von *β-Naphthol* in Milch wird die Rk. mit diazotiertem Benzidin empfohlen. Vff. geben auch noch das Verf. zur *Entdeckung von Borsäure* an. (The Analyst 32. 144—54. Mai 1907.) PROSKAUER.

D. A. de Jong, *Pasteurisierung der Milch und pathogene Mikroben, besonders der Tuberkelbacillus.* (Bericht für den 3. Internat. Milchwirtschaftskongreß.) Obgleich die Verss. bei Erstattung des Berichtes noch nicht beendet sind, lassen sie doch schon erkennen, 1. daß eine halbstündige Erwärmung der Milch auf 71—72° und noch höher nicht immer genügt, um die Tuberkelbazillen zu töten, auch nicht bei einer Vorwärmung von derselben Dauer; — 2. daß eine höhere u. längere Erwärmung voraussichtlich keinen besseren Erfolg haben wird — und 3. daß die Unterss. von FORSTER u. seinen Schülern nicht berechtigen, eine nach dessen Angaben pasteurisierte Milch als frei von Tuberkelbazillen zu bezeichnen.

Die Pasteurisierung genügt also nicht unter allen Umständen zur Herst. einer unschädlichen Milch, u. es empfiehlt sich daher, soweit tuberkulöse Ansteckung in Frage kommt, entweder der Verbrauch von sterilisierter oder genügend gekochter Milch oder der Verbrauch von Milch von Kühen, die nicht tuberkulös sind und nicht auf Tuberkulin reagieren. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 13—17. Januar. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

H. Martel, *Über die Schädlichkeit der Milch von Kühen, die auf Tuberkulin reagiert haben.* (Bericht für den 3. Internat. Milchwirtschaftskongreß.) Vf. bespricht die Ergebnisse von 2 Reihen zusammen mit Guerin ausgeführter Verss. mit Eutern tuberkulöser Kühe. Bei der ersten mit 8 Eutern angestellten Versuchsreihe konnte in 4 Fällen nach einem früher (Rapport sur les opérations du Service sanitaire en 1904, p. 19) beschriebenen Verf. Tuberkulose auf Meerschweinchen übertragen werden, bei der zweiten Reihe (20 Euter) gleichfalls in 4 Fällen. Verss. der vorliegenden Art, sowohl mit Milch als auch mit dem Gewebe des Euters, müssen vermehrt werden, ehe ein endgültiges Urteil über die Bedeutung u. die Verbreitung

der Gefahr möglich ist, die durch den Genuß der Milch tuberkulöser Kühe verursacht werden kann. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 17—22. Jan. Paris. Tierärztl. Gesundheitsdienst der Stadt u. des Seine-Departem. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

A. Rosam, *Zusammensetzung der Milchasche bei den brünstigen Kühen.* Tabellarische Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse (12 Proben) und kurze Besprechung derselben. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 2—4. Jan. Pilsen. Milchvers.-Stat.) RÜHLE.

C. Alberto Garcia, *Notis über den Nährwert des „Advokat" oder „Palta".* Die Früchte von *Persea gratissima* aus der Familie der Lauraceen in Peru enthalten als eßbaren Bestandteil ein wohlschmeckendes *Fruchtfleisch*, die *„Palta"*, von folgender Zus.: 38,00% H_2O, 34,10% Fett, 3,79% Eiweiß, 3,50% Asche, 28,10% Cellulose und Unbestimmtes (zusammen 107,49%?; der Ref.). Die Asche enthält 12,9% P_2O_5. — Die Frucht ist also eine Pflanzenbutter von hohem Nährwert, vielleicht geeignet als Nahrungsmittel für Tuberkulöse nnd Diabetiker. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 516—17. Nov. 1907. Lima. Hygien. Inst.) MEUSENHEIMER.

H. Matthes u. O. Rohdich, *Über Kakaofett, insbesondere über die unverseifbaren Bestandteile desselben.* Trotz Anwendung größerer Mengen Kakaobutter hat sich ein Bestandteil, welcher einen bestimmenden Einfluß auf den Geschmack des Kakaos ausübt, nicht isolieren lassen. — Verseift man Kakaobutter mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade, verd. mit W. u. äthert im Extraktionsapp. aus, so erhält man nach dem Verdampfen des Ä. eine gelbgefärbte, mit Krystallen durchsetzte Masse; trennt man durch schnelles Abspülen mit PAe., so läßt sich der nicht krystallisierende Teil als dickes Öl von angenehmem, hyazinthenartigem Geruch isolieren. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Ausfällen aus A. mit h. W. u. wiederholtes Aufnehmen mit PAe.; $\alpha_D^{15} = +0{,}37°$ (Lsg. in Bzl. 1 : 10); $n_D^{40} = 1{,}492$. Die Jodzahl (nach VON HÜBL) ist nach $4^1/_2$ Stdn. 68,58, nach 24 Stdn. 77,69, was bei einem Mol.-Gew. von 370 (in Bzl. durch Gefrierpunkt) 1 Mol. Jod entspricht. Eine nähere Charakterisierung des Öles gelang nicht.

	TSCHUGAJEW, $CCl_3 \cdot COOH + ZnCl_2$	LIEBERMANN-BURCHARD	SALKOWSKI
KW-stoff	erst hellrosa, dann rot	erst blau, dann grün	nicht ausgeführt.
≫Stigmasterin≪	erst hellrosa, dann orangerot	„	$CHCl_3$ erst gelb, dann violett; H_2SO_4 grünliche Fluorescenz.
≫Phytosterin≪	rot	„	„
Phytosterinacetat	rosa	„	„
Phytosterinacetatdibromid	unreines Rot, das sich bald verfärbt	„	nicht ausgeführt.
Phytosterinacetattetrabromid	„	sehr schwach. Grün erst nach einiger Zeit	„

Den krystallisierten Bestandteil erhält man als grauweiße M. (Rohphytosterin). Wird dieselbe in viel absol. A. gelöst, so scheidet sich beim Eindunsten zunächst ein KW-stoff $C_{30}H_{48}$ ab, der jedenfalls mit *Amyrilen* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1244; **24**. 3834) identisch ist. Tafelförmige (LINCK) Krystalle; 133—134°. — Bei weiterem Stehen fallen aus der alkoh. Lsg. Krystalle von Phytosterin, welches

2 Mol. Br addiert (*Stigmasterin*); seidenglänzende, weiche Nadeln aus PAe. u. Ä.; F. 146°. — *Sitosterin*, 1 Mol. Br addierendes Phytosterin, erhält man bei fortschreitender Krystallisation der alkoh. Lsg. Der F. liegt, nach dem Umkrystallisieren aus absol. A., bei 135—136°. — Durch Erhitzen von Rohphytosterin mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade gelangt man zum *Phytosterinacetat*, seidenglänzende Blättchen aus absol. A.; F. 130°. — Läßt man auf die Lsg. desselben in Ä. Brom-Eg. einwirken, so krystallisiert zunächst *Phytosterinacetattetrabromid* aus; Krystalle aus absol. A.; F. unter Bräunung 180°; swl. in A. — Die späteren Abscheidungen der äth. Lsg., *Phytosterinacetatdibromid*, zeigen, aus absol. A. umgelöst, keine Krystallform; F. 135°. — Die besprochenen Verbb. liefern die in der Tabelle angegebenen Cholesterinreaktionen.

Aus den Unterss. geht hervor, daß in den Phytosterinen nur in seltenen Fällen einheitliche Verbb. vorliegen. Es scheint sich um komplizierte zusammengesetzte Mischungen zu handeln, deren Trennung außerordentlich schwierig ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 19—23. 18/1. 1908. [13/12. 1907.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchem. d. Univ.) JOST.

Fritz Müller, *Über Kakao*. Nach einer Übersicht über den jetzigen Stand der Kakaofrage in bezug auf den *Fettgehalt* des Kakaos (vgl. auch Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 88; C. **1906**. II. 979) wendet sich Vf. gegen eine Arbeit WELMANS (Pharmaz. Ztg. **52**. 891). Er bemerkt dazu folgendes: Völlig reine Kakaobutter hat nur einen ganz schwachen spezifischen *Kakaogeruch* und *-geschmack*. Der Träger dieses Geruches u. Geschmackes ist das *Kakaorot* in Verb. mit einem Glucosid, aus dem sich durch Einw. eines diastasischen Fermentes das Aroma bildet und erst durch das Rotten und der darauffolgenden Behandlung zur Entw. gebracht wird. Eine Dampfdest. von abgepreßtem Kakaofett einerseits und stark entfettetem Kakao andererseits zeigt, daß das Fettdampfdestillat kaum riecht, während das der fettfreien bezüglich -armen Kakaomasse alle Feinheiten des Aromas aufweist. Im Gegensatz von WELMANS hält es der Vf. für möglich, aus dem Ätherextrakt das Aroma zu isolieren. Die Bezeichnung Kakaokleie für stark entfetteten Kakao ist nach Ansicht des Vf. unzutreffend. Das Fett wirkt als Verdünnungsmittel für Geschmack u. Geruch. — Zum Schluß weist Vf. den Vorwurf der Prioritätsanmaßung in bezug auf die Heranziehung der Kieselsäure zur Beurteilung eines Schalenzusatzes zurück. (Pharmaz. Ztg. **53**. 57—58. 18/1. Basel. Baseler chem.-techn. Lab. v. Dr. MÜLLER u. Dr. ROSENBERG.) HEIDUSCHKA.

Oldřich Miškovský, *Über Sarcinen, welche Bierkrankheiten verursachen. II.* (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 81; C. **1907**. I. 836.) Die Pediokokken A, B, F wachsen in mit den üblichen anorganischen Salzen versetzten Lsgg. von Glucose und Maltose gut bei Ggw. von WITTES Pepton, Somatose und Hefenucleinsäure, kommen aber nicht zur Entwicklung, wenn nur Aminosäuren als N-Quelle geboten werden. Das Wachstum der genannten *Sarcinen* in Würze wird durch Zusatz von Dikaliumphosphat begünstigt, von Monokaliumphosphat beeinträchtigt oder verhindert. Die Entwicklung macht sich durch den Geruch, steigende Acidität und meist auch durch eintretende Trübung kenntlich. Die letztere ist sowohl von der chemischen Zus. der Nährlsg. als auch von der Art der angewandten Organismen abhängig. — Pedicoccus F. bildet in Malzauszug inaktive *Milchsäure*, ferner Spuren von Ameisensäure, Alkohol (?), kein Aceton. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 3—6. 3/1. 16—19. 10/1. 27—29. 17/1. Prag. Mykolog. Lab. der techn. Hochschule. Am 21/6. 1907 der böhmischen Kaiser Franz Josephs-Akademie für Wissensch. Literatur und Kunst zu Prag vorgelegt.) MEISENHEIMER.

Pharmazeutische Chemie.

M. Scholtz, *Pharmazeutische Chemie.* Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. **7**. 6—9. 1/1. Greifswald.) BLOCH.

Dücker, *Die einschläfernde Wirkung der Alkylreste.* Unsere bisherige Annahmen über die Art und Weise, wie der *Schlaf* normalerweise hervorgerufen wird, und wonach eine Anhäufung gewisser Stoffwechselprodd. in wachem Zustande erfolgen soll, entbehren bis jetzt jeder wissenschaftlichen, streng festgelegten Grundlage. Das wesentlichste Moment für die physiologische Wrkg. liegt in der Beschaffenheit des zugrunde liegenden Radikals, derart, daß die Äthylgruppen alle anderen Radikale an Wirksamkeit überragen. Der Vf. bespricht den Einfluß des Alkyls auf die hypnotischen und narkotischen Eigenschaften von Alkoholen, Acetalen, Aldehyden, Ketonen, alkylierten Harnstoff- und Harnstoffderivaten (Parabansäure, Barbitursäure, Dialursäure), Carbaminsäurederivaten (Urethanen) u. Sulfonen. (Pharmaz. Ztg. **52**. 970—71. 20/11. 1907.) BLOCH.

Fr. Kunze, Klut u. E. Radant, *Aufbewahrung von Eau de Javelle.* (Vgl. SAUER, S. 155). Nach KUNZE tritt das Springen auch bei weißem oder halbweißem Glase ein, schneller noch, wenn die Flaschen vor jeder Neufüllung mit HCl vorsichtig gereinigt werden. — Nach KLUT kann bei fest verschlossenen Gefäßen die Zertrümmerung durch Explosion infolge Sauerstoffabspaltung stattgefunden haben. Vielleicht spielt auch die chemische Zus. des Glases eine Rolle. Die Braunfärbung des Glases wird durch Auflösen kleiner Mengen von Eisenoxyd, Braunstein etc. bedingt. Hypochloritlsgg. können aber schon in Berührung mit geringen Mengen solcher Metalloxyde den verfügbaren Sauerstoff freimachen. — Nach RADANT zersprangen gerade die weißen, 1 kg enthaltenden Standgefäße, während bei Anwendung von braunen Flaschen das Zerspringen aufgehört hat. Die Ursache dürfte in der Zus. *des Glases* zu suchen sein. (Pharmaz. Ztg. **52**. 972. 20/11. 1907. Königsberg. Putbus.) BLOCH.

Mario Varanini, *Über den therapeutischen Wert des Benzosalins, des Methylesters der Benzoylsalicylsäure.* (Vgl. GANZ, Med. Woche **7**. 509; C. **1906**. II. 1862.) Vf. studierte die Abspaltbarkeit der Salicylsäure bei Benzosalin und fand, daß sich bei der Einw. von Speichel auf Benzosalin wenig Salicylsäure abspaltete, etwas mehr auf Zusatz von Pepsinchlorhydrat, sehr stark dagegen war die Abspaltung bei der Einw. von Pankreatin, besonders auf Zusatz von etwas NaOH. Die Versuchstemperaturen betrugen 37°. Verss. mit Magensaft ergaben folgendes: Sowohl normaler, wie hyperacider Magensaft hat bei 37° auch bei längerer Einwirkungsdauer keinen Einfluß auf das Benzosalin, dagegen zersetzt es sich stark in alkalischem Magensafte. Aus diesen Resultaten schließt der Vf., daß das Benzosalin nicht im Magen, sondern im Darm durch den Pankreassaft in alkalischer Lsg. zersetzt wird. — Hieran schließen sich eine Reihe klinischer Verss. über die therapeutische Wrkg. des Benzosalins. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 623—30. Dez. 1907. Parma. Ist. d. Clinica Med. Gener. d. R. Univ.) HEIDUSCHKA.

Tugot, *Klinische Ergebnisse mit einem gezüchteten Milchsäureferment.* Vf. berichtet über zahlreiche günstige Erfolge, die er mit dem *Lactobacillin* bei Enteritis der Kinder, chronischer Obstipation, Appendizitis u. a. erzielt hat. Er empfiehlt, dieses Ferment (vgl. die Arbeiten von E. METCHNIKOFF; Revue générale de Chimie

pure et appl. **10**. 77; C. **1907**. I. 1211 und J. MATILLON, Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 304; C. **1907**. I. 1808; d. Ref.) in Form von saurer Milch oder von Tabletten, bezw. Pulver bei gleichzeitiger Verabreichung zuckerreicher Nahrung und vegetarischer Diät anzuwenden. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 418—19. 15/12. 1907.) VOLLAND.

Agrikulturchemie.

I. Pouget u. **D. Chouchak**, *Über die Ermüdung des Bodens.* Die bekannte Ermüdung des Bodens durch längeren Anbau von Klee und Luzerne führen Vff. auf eine Ausscheidung von Toxinen durch diese Leguminosen selbst zurück. Um diese Annahme zu stützen, stellten sich Vff. aus dem Boden eines alten Luzernenackers ein wss., unterhalb 40° eingetrocknetes Extrakt dar, ebenso ein alkoh. aus dem gleichen Boden und ein wss. aus einem Boden, welcher niemals Luzernen getragen und 2 Jahre brach gelegen hatte. Ein Teil des wss. Extraktes aus dem Luzernenacker wurde verascht. Kulturverss. mit Luzernen unter Zusatz dieser Extrakte, bezw. der Asche ergaben folgendes. Die Asche hatte keinen merklichen Einfluß auf die Vegetation, obgleich sie eine Zufuhr von mineralischen Nährstoffen vorstellte. Das wss. Extrakt des Luzernenackers rief stets eine Verschlechterung der Ernte hervor, während das wss. Extrakt des Brachackers eine Zunahme der Ernte bewirkte. Das alkoh. Extrakt blieb auf die Vegetation der Luzernen ohne Einfluß. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1200—2. [9/12.* 1907.]). DÜSTERBEHN.

Allerton S. Cushman, *Die Verwendung feldspathaltiger Gesteine als Düngemittel. Feldspat* ist nicht unter allen Umständen ein wirksamer Ersatz für Kaliumsalze. Während beim Tabak genügend fein gemahlener Feldspat günstige Resultate erbrachte, scheinen so schnell wachsende Pflanzen wie die Kartoffeln und Cerealien das Kalium in leichter ausnutzbarer Form zu verlangen. (Aus Bulletin Nr. 104. U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industrie nach Chem. News **96**. 205—7. 25/10. 218—19. 1/11. 226—30. 8/11. 238—40. 15/11. 1907.) FRANZ.

F. Barnstein, *Maisenafutter und Homco.* In ausführlicher Weise schildert Vf. die Herst. des Maizenafutters und des Homco. Ersteres ist ein Abfallprod. der Maisstärkefabrikation, letzteres sind Rückstände der Maisvermahlung. Zur mkr. Unters. empfiehlt Vf. eine Aufhellung nach dem Verf. von HEBEBRANDT. Maizenafutter enthält besonders die Elemente der Maisschalen, die Kleberzellen, das Parenchym des Stärkekörpers, sowie ungelöste Stärkekörner, dagegen keine Bestandteile des Embryos, da letzterer im Laufe der Fabrikation entfernt wird. Homco enthält ebenso wie die Maisölkuchenmehle das Gewebe des Schildchens. Die Stärkekörner sind bei Homco in der ursprünglichen Form vorhanden, während Maizenafutter und Maisölkuchenmehl gequollene Stärkekörner zeigen. Die Zus. des Maizenafutters im Mittel von 5 Analysen ist nachstehende. Wasser: 8,19%, Fett: 2,45%, Protein 23,68%, N-freie Extraktstoffe: 56,79%, Rohfaser: 6,75%, Asche 2,14%. Im Laufe mehrerer Jahre wurde die Zus. sehr konstant gefunden. Die Zus. von Homco ist im Mittel von 12 Analysen nachstehende. Wasser: 9,05%, Fett: 8,47%, Protein: 10,93%, N-freie Extraktstoffe: 63,58%, Rohfaser: 5,07%, Asche 2,90%. Das Maizenafutter ist nach Verss. von KELLNER und HONCAMP und HENSEN ein sehr brauchbares Futtermittel für Milchkühe, über Homco liegen keine Verss. vor. (Landw. Vers.-Stat. **67**. 419—31. 17/12. 1907. Möckern. Landw. Versuchsstation.) BRAHM.

F. Honcamp u. **T. Katayama**, *Die Trocknung des Rübenkrautes und die Ver-*

wertung des Trockengutes als Futtermittel. Vff. beschreiben die zurzeit existierenden Verff. zur Trocknung von Rübenblättern und geben die Zus. des nach den einzelnen Verff. erzielten Trockengutes an. Die getrockneten Rübenblätter sind ein verhältnismäßig proteinreiches, rohfaserarmes Futter, von hohem Asche- und Sandgehalt. Der Oxalsäuregehalt der getrockneten Rübenblätter ist ziemlich gering, der Zuckergehalt schwankt zwischen 14—23%. Vff. stellten dann noch direkte Ausnutzungsverss. an, da die praktischen Fütterungsversuche sehr ungünstige Resultate ergeben hatten. Als Versuchstiere dienten Hammel. Aus den Verss. ist ersichtlich, daß die N-freien Extraktstoffe recht gut ausgenutzt wurden, während die Verdaulichkeit des Proteins eine ziemlich geringe war, ein Umstand, der auf die hohen Trocknungstemperaturen zurückzuführen ist. Getrocknete Rübenblätter u. -Köpfe dürften einem Wiesenheu mittlerer Qualität gleichkommen. Vff. empfehlen eine bessere Reinigung der ursprünglichen Rübenblätter, um den hohen Aschengehalt und Sandgehalt (bis 34% Asche mit 22% Sand) herabzusetzen. Die Frage der Rentabilität des Trocknungsverfahrens wird ebenfalls eingehend erörtert. Vff. halten die Trocknung des Rübenkrautes im allgemeinen als lohnend und rentabel, jedoch nur für große Rübenwirtschaften. (Landw. Vers.-Stat. 67. 433—57. 17/12. 1907. Möckern. Landw. Versuchsstation.) BRAHM.

A. Pflugradt, *Die Verwendung der durch Diastasolin aufgeschlossenen Stärke bei der Kälberaufzucht.* In Verbindung mit Magermilch, auch mit saurer, hat die mit Diastasolin versuckerte Stärke guten Erfolg gehabt, nur ist die Herst. der Stärkelsg. für die Praxis noch zu umständlich. (Milch-Ztg. 37. 2—4. 4/1. Oldenburg. Mitteilung der Vers.-Stat. Milchwirtsch. Abt.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Bordas, *Beitrag zum Studium der Entstehung gewisser Tonerdesedimente.* S. 158 wurde gezeigt, daß Radiumbromür bei —200° ebenso rasch färbend auf Tonerdegesteine wirkt, wie bei gewöhnlicher Temperatur, daß also diese Färbung kein chemischer Prozeß, keine Oxydation sein kann. Jetzt sollte die Radiumwrkg. bei Temperaturen von über 100° geprüft werden. Da hierbei das kostbare Material gefährdet ist, wurde zunächst künstlich gefärbter u. natürlicher gelber *Korund* mit Asbest bedeckt u. auf einer Bleizinnlegierung schwimmend längere Zeit einer Wärme von 300° ausgesetzt. Beide entfärbten sich vollständig. Da das Sapphirblau (ebenso wie das Rubinrot) von der Hitze unabhängig ist, leuchtet ein, daß man in der Erzeugung der gelben Farbe durch Bestrahlung u. in der Zerstörung derselben durch Hitze Mittel in der Hand hat, um die *Smaragd*farbe zu erzeugen und zu korrigieren. Augenscheinlich waren die orientalischen Topase bei ihrer Entstehung nicht gefärbt, sondern erhielten ihr Gelb durch die Radioaktivität des Bodens. S. 288 wurde gezeigt, daß die Röntgenstrahlen analog den γ-Strahlen auf die Korunde einwirken, die α-Strahlen bleiben außer Betracht, da sie die Wandung des Gefäßes mit dem Radium nicht durchdringen, es war also noch zu zeigen, ob und wie die β-Strahlen wirken. Mit Hilfe des (C. r. d. l'Acad. 143. 567; C. 1907. I. 81) beschriebenen App. und unter Vorsichtsmaßregeln gegen das Erwärmen wurde gezeigt, daß durch β-Strahlen weder farblose Korunde gelb, noch gefärbte farblos werden, daß also die Kathodenstrahlen keinen Einfluß auf die Korunde ausüben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 21—24. [6/1.*].) HAZARD.

Ferruccio Zambonini, *Krystallographische Notizen über den Azurit von Tempone Rosso bei Lagonegro.* Die von DE LORENZO aufgefundenen kleinen Azurit-

krystalle sind im allgemeinen schlecht ausgebildet. Die beobachteten einfachen Formen sind die folgenden: c{001}, σ\{101\}, Θ\{$\bar{1}$01\}, μ\{$\bar{1}$05\}, b{010}, m{110}, p{021}. a : b : c = 0,85012 : 1 : 0,88054. β = 87° 36′. Ähnliche Azuritkrystalle, wie die beobachteten von Timpone Rosso, sind bisher nur selten gefunden worden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 737—40. 1/12. 1907.) Roth-Cöthen.

E. Wiechert, *Die Erdbebenforschung, ihre Hilfsmittel und ihre Resultate für die Geophysik.* Auf die Problemstellung, die Beschreibung der Apparate und die Diskussion der Kurven seien Interessenten hingewiesen. Aus den seismographischen Aufzeichnungen hat sich folgendes über die *chemische und physikalische Zus. des Erdinneren* schließen lassen. Jeder Aufzeichnung eines entfernten Bebens, dessen Wellen durch die Erdoberfläche fortgepflanzt werden, gehen „Vorläufer" voraus, kleine Erschütterungen des Apparats durch Wellen, die durch das Erdinnere zum App. gelangen. Das Innere ist ein nachgiebiges Magma, dessen obere Grenze nach dem Temperaturgradienten an der Erdoberfläche in einer Tiefe von 25—50 km zu suchen ist. Aus der Periode der Schwingungen in den Erdbebenwellen, die fast konstant ist, der Geschwindigkeit der transversalen Wellen (ca. 4 km pro Sek.) folgt, daß die Dicke der Erdrinde 30—40 km beträgt. Aus der Gestalt jener „Vorläufer" folgt, daß der Erdkern fest ist, jene Magmaschicht also nicht sehr tief hinabreicht. Die Geschwindigkeit der Vorläufer wächst bis zu einer Tiefe von 1500 km. In dieser Tiefe muß also eine Diskontinuität eintreten. Das Erdinnere ist weit weniger kompressibel als Stahl unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen. Das folgt aus der Fortpflanzung der Erdbebenwellen. Also kann sich die größere D. des Erdinnern, die absolut sicher ist, nicht durch die starke Kompression der Massen erklären, sondern es müssen sich dort Substanzen befinden mit einer D., die größer ist, als die durchschnittliche D. der Erdrinde: voraussichtlich ein Metallkern, der in ca. 1500 km Tiefe beginnt. Aus der Massenverteilung der Erde bei Annahmen zweier Schichten mit konstanter D. hatte der Vf. schon früher gefolgert, daß der innere, schwere Kern bei 1300—1600 km Tiefe beginnen müsse, und seine D. etwas über 8 liege. Es dürfte sich also hauptsächlich um einen Eisenkern handeln. In dieser Tiefe bei einem Druck von ca. $^1/_2$ Million Atmosphären verhalten sich die Atome, wie ebenfalls aus der Fortpflanzung der Wellen folgt, fast wie Kugeln. (Physikal. Ztschr. **9**. 36—47. 1/1. 1908. [7/12. 1907]. Dresden-Göttingen.) W. A. Roth-Greifswald.

Heinrich Mehring, *Beobachtungen des Sauerstoffgehalts verschiedener Wässer (Oderwasser, Teichwasser, Niederschlagwasser in Breslau).* Vf. gelang es, durch eingehende Vers. nachzuweisen, daß die Sauerstofferzeugung im Wasser unter dem Einfluß der Witterungsfaktoren stattfindet, daß ferner ihre Beschleunigung u. Verzögerung nur dann stattfindet, wenn der Einfluß der Witterungsfaktoren durch die im Wasser wirkenden Ströme des Erdmagnetismus u. der Erdelektrizität u. durch elektrische Einflüsse unterstützt wird, die durch Erwärmung u. Belichtung hervorgerufen werden. Die Abhängigkeit des O-Gehalts der Gewässer von den Einflüssen der Witterung ist nicht zu leugnen. Am deutlichsten zeigt sich der Einfluß der Bestrahlung durch das Sonnenlicht, sowie das Aufhören dieses Einflusses, sobald Bewölkung auftritt; bei anhaltend klarem Wetter tritt im Wasser O-Vermehrung ein, bei anhaltend trübem Wetter O-Armut, und zwar wenig beeinflußt durch die Temperaturverhältnisse der Luft und des Wassers u. durch den über dem Wasser lastenden Luftdruck. Eben so wenig beeinflussen die Jahreszeit und die wechselnden Mengen der im Wasser gedeihenden Pflanzen, der jeweilige Wasserstand und der davon abhängige Gehalt des Wassers an Mineralstoffen und etwa durch Hochwasser aufgenommene organische Stoffe den Sauerstoffgehalt. (Landw. Vers.-Stat.

67. 465—80. 17/12. 1907. Breslau. Versuchs- u. Kontroll-Stat. d. Landwirtschaftskammer für die Prov. Schlesien. Agrikultur-chem. Lab.) BRAHM.

A. Chevalier, *Untersuchung einer Reihe von Wasserproben aus dem Canal la Manche.* Die Proben wurden von der Oberfläche geschöpft und im ozeanographischen Laboratorium zu Nancy untersucht, die Temperatur wurde natürlich sofort genau festgestellt. Es stellte sich heraus, daß die Temperatur des W. nahe der Küste rasch sinkt und zwar an der englischen mehr als an der französischen. Bei den D.- und Salzgehaltbestst. zeigte sich deutlich der Einfluß des von der Seine zugeführten süßen W., das von Strömungen an der französischen Küste entlang getrieben wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 46—48. [6/1*.].) HAZARD.

Analytische Chemie.

Wilhelm Thörner, *Apparat zur gefahrlosen Erhitzung leicht entzündlicher und flüchtiger ätherischer Flüssigkeiten bei der Extraktion oder Destillation.* Die vom Vf. hergestellten *elektr. Heizapparate*, von denen zum Zwecke der Extraktion je 3 auf einem eisernen Untergestell von 220 mm Höhe, 520 mm Länge und 180 mm Breite montiert sind (s. Fig. 17), haben sich besonders bei der Best. des Fettgehaltes in Nahrungs-, Genuß- und Futtermitteln bewährt. Die 16-kerzigen Glühlampen besitzen eine gleichmäßige, kugelförmige Wölbung. Die Extraktions- oder Dest.-Kolben haben eine den Erlenmeyerkolben ähnliche Form u. einen Fassungsraum von 300—350 ccm. Der Glasboden derselben hat eine so starke Einbauchung, daß die elektr. Glühlampen bis ca. zur Hälfte in dieselben eingeschoben werden können.

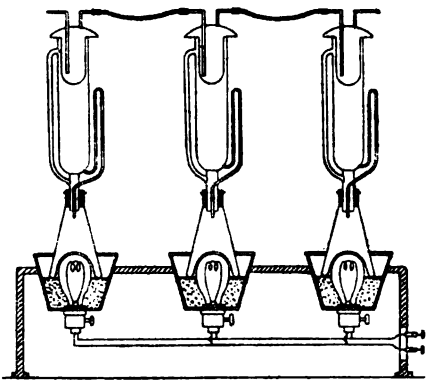


Fig. 17.

Die mit einer Ein- und Ausschaltung des elektrischen Stromes versehenen Fassungen der Glühlampen werden in den Boden von porösen, 140 mm hohen und 160 mm weiten Tonblumentöpfen fest eingesetzt. Nach dem Einsatz der Glühlampen wird der untere Raum im Blumentopf so weit mit trockner Kieselgur angefüllt und festgestampft, daß der Bodenrand der eingebauchten Extraktionskölbchen von dieser festen Kieselgurschicht getragen wird, und der Zwischenraum zwischen der Glühlampe und dem Å.-Kolben nur 1—2 mm beträgt. Es ist vorteilhaft, vorher einige Asbestfasern auf die Glühlampe zu legen. Über den Kolbenhals schiebt man eine in der Mitte mit einer entsprechend großen Öffnung versehene runde Asbestscheibe und setzt ein SOXHLETsches Extraktionsrohr (vorteilhaft aus Nickelblech!) oder einen Dest.-Aufsatz auf den Kolben.

Die vollständige Extraktion eines Nahrungs- oder Futtermittels kann mittels dieses App. in $2^1/_2$—3 Stdn. bewirkt werden. Bezugsquelle: C. GERHARDT, MARQUARTs Lager chem. Utensilien in Bonn. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 11—15. 1/1. Osnabrück, städt. Untersuchungsamt.) VOLLAND.

C. U. Ariëns Kappers, *Auf welchem Grund beruht es, daß die schnelle Abkühlung des Paraffins für histologische Einbettungen günstig ist?* Das Auskrystallisieren aus einer Lsg. steht im großen u. ganzen mit der Erstarrung einer Schmelzung gleich. Während in dem langsam erstarrenden Paraffin, wo einige Teile noch ganz flüssig sind, indem andere schon erstarren, eine ziemlich reine u. grobe Auskrystallisierung stattfinden kann, ist das in der stark gekühlten, im ganzen schon dicker gewordenen Schmelzung eine Unmöglichkeit; es entstehen unregelmäßig gebildete, kleine Kryställchen, die zu Sphäriten u. anscheinend homogenen MM. zusammenwachsen. Ggw. von größeren Spuren des Intermediums, z. B. Xylol, muß die Einbettung stören, weil es das Paraffin länger gelöst hält u. daher reine und grobe Krystallisation fördert. Günstig wirken dagegen Zusatz eines höher schm. Paraffins zu einem niedrig schm. und Zusatz von ca. 5% gelbem Wachs. Schließlich beschreibt Vf. noch einen Einbettungsapparat, den E. Leitz, Frankfurt a. M., liefert. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **24**. 254—57. 17/12. [24/8.] 1907. Frankfurt a. M.) Leimbach.

Heinrich Brunner und **Rudolf Mellet**, *Über die quantitative Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate und Perjodate mittels Formaldehyd, Silbernitrat und Kaliumpersulfat.* Brunner hat schon früher (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **1904**. 225; C. **1904**. II. 151) berichtet, daß man mit Formaldehyd und Silbernitrat bei Ggw. von Kaliumpersulfat Chlorate, Bromate und Jodate volumetrisch u. gravimetrisch bestimmen kann. Perchlorate lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen. Die Vff. haben untersucht, ob die durch das Persulfat bewirkte Verhinderung der Halogenentw. auf B. von H_2O_2 aus dem Persulfat beruht. Dies ist jedoch offenbar nicht der Fall, da das Persulfat ohne Formaldehyd Silbersuperoxyd bildet und Jodate nicht reduziert. Auch auf B. von Kaliumdisulfat oder H_2SO_4 beruht der Vorgang nicht. Formaldehyd ohne Persulfat gibt keine befriedigenden Resultate. Die Vff. nehmen nach Schönbein eine chemische Polarisation des Sauerstoffs an. Zur Best. der Chlorate, Bromate, Jodate u. Perjodate löst man ca. 0,1 g des Salzes in 20 ccm W. und erhitzt mit 10—20 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$, 5 ccm HNO_3 (D. 1,4), 1 g Kaliumpersulfat und 1 ccm Formaldehyd (für Jodate und Perjodate 2 g Persulfat u. 5 ccm Formaldehyd) bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Nach dem Erkalten titriert man das überschüssige Silbernitrat mit Kaliumsulfocyanat zurück. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 33—42. 27/12. 1907. Lausanne. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

W. H. Gibson und **C. M. W. Grieb**, *Bestimmung von Jodaten in Gegenwart von Chloraten.* Wird zu einer Lsg. von *Kaliumjodat* oder *Kaliumchlorat* in Ggw. einer Mineralsäure eine KJ-Lsg. gegeben, wird J frei, in essigsaurer Lsg. dagegen nur bei Kaliumjodat. Diese Rk. kann zur Best. von Kaliumjodat neben Kaliumchlorat dienen, indem man zu der Mischung einen Überschuß von Essigsäure und dann KJ-Lsg. fügt und mit Thiosulfatlsg. und Stärke als Indicator titriert. Ein Überschuß von Essigsäure ist nötig, da sonst die Blaufärbung vorzeitig erscheint. (The Analyst **32**. 381. Nov. 1907. London. Chem. Lab. Univ. Coll.) Busch.

Remo Corradi, *Über eine Modifikation der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung in Nahrungsmitteln.* Vf. gibt ein *Bestimmungsverfahren des N mittels NaOBr in* $(NH_4)_2SO_4$ an, um die sonst bei der Kjeldahlschen Best. üblichen Dest. zu ersparen. Die Ausführung der so modifizierten Methode ist folgende: 2,5 g von Nahrungsmitteln mit über 3% N u. 5 g von solchen mit weniger als 3% N werden nach dem Trocknen mit 30 ccm rauchender H_2SO_4 zersetzt, dies Gemisch in ca. 40 ccm W. gegossen und mit NaOH annähernd neutral gemacht und auf 250 ccm

aufgefüllt. Davon werden dann 25 ccm mit 25 ccm einer NaOBr-Lsg. (hergestellt aus 25 ccm Br, 350 ccm 30%ig. NaOH und 275 ccm W.) in dem vom Vf. schon früher (Boll. Chim. Farm. **45**. 181; C. **1906**. I. 1574) beschriebenen, abgeänderten DUPRÉschen App. zersetzt. Zu der gefundenen N-Menge muß man noch 1,7% addieren, da nicht aller N entwickelt wird. Um Rechnungen zu ersparen, führt man erst Verss. mit einer $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. von bekanntem Gehalte aus, auf diese Weise braucht man Druck u. Temperatur nicht zu berücksichtigen. Vf. hat nach seiner und nach der Dest.-Methode Weizen-, Linsenmehl, Brot, Käse und Rindfleisch analysiert und annähernd übereinstimmende Resultate erhalten. (Boll. Chim. Farm. **46**. 861—64. Dez. [Okt.] 1907. Palermo. Chem. Lab. d. Milit.-Hosp.) HEIDUSCHKA.

T. F. Harvey, *Bemerkung über die Bestimmung von Arsen durch die Gutzeitsche Probe.* Zu der Arbeit von C. R. SANGER und O. F. BLACK (S. 169) verweist Vf. auf eine von ihm herrührende, von jenen Autoren anscheinend übersehene Veröffentlichung im Chemist and Druggist **1905**. 168 über einen App. und ein Verf., das noch 0,0005 g As mit Sicherheit bestimmen läßt, und das ebenfalls mit einer Farbenskala durchgeführt wird. In der gleichen Arbeit sind auch Verss. über den Einfluß der Ggw. von Oxyden des Sb, Se, Te auf die Best. des As mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1226. 16/12. [27/11.] 1907.) MEUSSER.

H. E. Dillner, *Amerikanische Leitmethoden für die Bestimmung von Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan, Kohlenstoff, Graphit im Roheisen.* 1. *Silicium.* 1 g der Probe wird in 30 ccm HNO_3 (D. 1,13) und 5 ccm kons. H_2SO_4 gel., abgedampft, mit W. aufgenommen, bis zur Lsg. des Ferrosulfats gekocht, filtriert, mit h. W., HCl und dann wieder 3—4mal mit h. W. gewaschen, verbrannt und gewogen; dann wird mit etwas H_2SO_4 und 4—5 ccm HF geglüht, wieder gewogen und der Prozentgehalt an Si durch Multiplizieren der Differenz mit 0,4702 gefunden. — 2. *Schwefel.* 3 g Späne werden in einer Pt-Schale in kons. HCl gelöst, 2 g KNO_3 zugesetzt, zur Trockne verdampft, dann zur Rotglut erhitzt, 50 ccm 1%ig. Sodalsg. zugesetzt, einige Minuten gekocht, filtriert, mit h., 1%ig. Sodalsg. gewaschen, das Filtrat mit HCl angesäuert, verdampft, mit 50 ccm W. u. 2 ccm HCl aufgenommen, filtriert, gewaschen und das auf 100 ccm verd., kochende Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt. — 3. *Phosphor.* 2 g Metall werden in 50 ccm HNO_3 (D. 1,13) und 10 ccm HCl gel. und zur Trockne verdampft (bei viel P werden die halben Mengen genommen), mit 25—30 ccm kons. HCl aufgenommen, auf 60 ccm verd., filtriert u. ausgewaschen; nach dem Einengen auf 25 ccm und Zusatz von 20 ccm kons. HNO_3 wird bis zur Salzhaut verdampft, mit 30 ccm HNO_3 (D. 1,20) versetzt, die Operation wiederholt, auf 150 ccm verd., auf 70—80° abgekühlt und mit 50 ccm Molybdatlsg. (10 g Molybdänsäure, 250 ccm W., 150 ccm Ammoniak, 65 ccm HNO_3 (D. 1,42), ferner 400 ccm kons. HNO_3 u. 1100 ccm W.) versetzt; dann wird die Lsg. einige Minuten geschüttelt, durch einen Goochtiegel filtriert und dreimal mit 3%ig. HNO_3 und zweimal mit A. gewaschen und der Nd. bei 100—105° getrocknet; das mit 0,0163 multiplizierte Gewicht desselben gibt dann den Prozentgehalt an P in 1 g. — 4. *Mangan.* 1,1 g Späne löst man in 25 ccm HNO_3 (D. 1,13), filtriert, wäscht mit 30 ccm derselben S., kühlt, setzt $^1/_2$ g Natriumbismutat bis zur bleibenden Färbung zu, erhitzt bis zum Verschwinden der Farbe, setzt schweflige S. oder Ferrosulfat bis zur Klärung zu, treibt durch Erhitzen die Stickoxyddämpfe aus, kühlt auf 15° ab, setzt ca. 1 g Natriumbismutat zu, rührt 2—3 Minuten um, setzt 50 ccm 3%ig. HNO_3 zu, filtriert durch Asbest und wäscht mit 50—100 ccm der 3%ig. HNO_3. Die Lsg. gießt man in einen Überschuß von $^1/_{10}$-n. Ferrosulfat u. titriert mit Permanganat zurück; 1 ccm $^1/_{10}$-n. Ferrosulfat = 0,1% Mn. — 5. *Gesamtkohlenstoff.* 1 g Späne werden in 100 ccm Kaliumkupferchloridlsg. und 7,5 ccm kons. HCl

gelöst, durch Asbest filtriert, mit HCl (D. 1,1) und W. ausgewaschen, der C bei 95—100° getrocknet und im Verbrennungsofen, in einem Shimmer- oder ähnlichen Tiegel verbrannt. Die Gewichtszunahme × 0,27273 gibt den Prozentgehalt an C. Die für die C-Best. vorgeschlagene Apparatur ist aus dem Original zu ersehen. — 6. *Graphit.* 1 g Fe wird in 35 ccm HNO_3 (D. 1,13) gelöst, durch Asbest filtriert, mit W., Kalilauge (D. 1,1) und h. W. gewaschen und wie der Gesamtkohlenstoff verbrannt. (Bericht über die Arbeiten einer Kommission auf der Versammlung der American Foundrymen's Association; Iron Trades Review **40**. 914; nach Stahl u. Eisen **27**. 1699—1701. 20/11. 1907.) BUSCH.

Julius Grünwald, *Die einheitliche Analyse von Gußeisen in Amerika.* Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist größtenteils im vorstehenden Referat enthalten. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 8—9. 1/1.) BUSCH.

Petrén und Grabe, *Stickstoffbestimmung in Eisen und Stahl.* Vff. empfehlen zwei Methoden. Die colorimetrische wird folgendermaßen ausgeführt: Eine Lsg. von 10 g Ätznatron und 300 g W., der etwas vorher durch Kochen mit kons. HCl gereinigter Graphit zugesetzt ist, kocht man so lange, bis das Destillat mit NESSLERs Reagens keine Färbung mehr gibt; enthält das Ätznatron merkliche Mengen N, wird es durch 24-stdg. Digerieren seiner Lsg. (300 g in 500 ccm W.) bei 50° mit Kupfer-Zink, hergestellt durch Eintauchen von Zinkblech in Kupfersulfatlsg., gereinigt. Zu der Lsg. läßt man dann die Eisenlsg. (1 g Fe in 20 ccm HCl, D. 1,12) fließen, destilliert das Ammoniak ab, füllt das Destillat in einen graduierten Zylinder, setzt 2 ccm NESSLERs Reagens zu und vergleicht mit einer Kontrollsg., die 0,0381 g Chlorammonium im Liter (1 ccm = 0,01 mg N) enthält und mit ebensoviel NESSLERs Reagens versetzt ist. — Zur Ausführung der Jodmethode verwendet man 20 g Ätznatron, löst 5 g in 15 ccm H_2SO_4 (D. 1,5) und 100 ccm W. u. destilliert das Ammoniak ab; setzt zum Destillat 5 ccm $^1/_{50}$-n. H_2SO_4, etwas KJ und einige ccm einer 4%ig. Kaliumjodatlsg. Die Säuremessung beruht auf der Gleichung: $KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 6J + 3K_2SO_4 + 3H_2O$. Man titriert mit $^1/_{50}$-n. Thiosulfat das freie J zurück; 1 ccm verbrauchter H_2SO_4 = 0,014% N. (Jernkont. Annaler **61**. 27; nach Stahl u. Eisen **27**. 1700—1. 20/11. 1907.) BUSCH.

Emm. Pozzi-Escot, *Nachweis und Bestimmung des Nickels in Gegenwart beliebiger Mengen von Kobalt, Eisen und Mangan.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 435; C. **1907**. II. 1356.) Zur schnellen Bestimmung des Ni in einem Mineral verfährt man wie folgt. Man behandelt das Mineral in geeigneter Weise, um die Metalle in Lösung zu bringen; sind Erdalkalien vorhanden, so fällt man dieselben aus der Lösung durch Ammoniumsulfat aus, filtriert und konzentriert das Filtrat. Letzteres versetzt man darauf mit einem großen Überschuß gesättigter *Ammoniummolybdatlösung*, sodann mit NH_4Cl, erhitzt einige Minuten auf 80—90° und läßt unter Rühren und, wenn möglich, unter Einstellen in Eis erkalten. Sämtliches Ni und nahezu alles Fe befindet sich im Niederschlag; die Lsg. enthält eine Spur Fe, sämtliches Mn und alles Co. Man filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit einer gesättigten NH_4Cl-Lsg. aus, bringt ihn samt Filter in ein Becherglas, übergießt ihn mit W., erhitzt letzteres zum Sieden und setzt NH_4Cl und sodann NH_3 hinzu; sämtliches Fe fällt aus, während das Ni in Lsg. bleibt und entweder colorimetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1334—35. [23/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

J. F. Sacher, *Über die Prüfung der Mennige.* Die Unters. der Mennige erstreckt sich zumeist nur auf die Best. des unl. Rückstandes nach Reduktion des PbO_2,

der $PbSO_4$, Sand, Schwerspat, einen Teil des in HNO_3 unl. Fe_2O_3 u. Al_2O_3, sowie Sb_2O_3, wenn davon mehr als 0,05% vorhanden sind, enthält. Ist die Menge der in HNO_3 l. Verunreinigungen (CaO, MgO, Na_2O, Cl, CO_2, ausnahmsweise Ag, Bi, Cu As und Zn) beträchtlich, so empfiehlt sich außer der Best. des Gehaltes an PbO_2 und des Rückstandes noch eine Gesamtbleibest. und die Best. des $PbSO_4$, woraus dann die Menge der l. Verunreinigungen als Differenz zu 100 zu berechnen ist.

Für die Best. des unl. Rückstandes mit HNO_3 ist Formaldehyd zur Reduktion des PbO_2 am geeignetsten (4 g Mennige werden mit 10 ccm W. überschichtet, tropfenweise mit 10 ccm 25%ig. HNO_3 versetzt, erwärmt u. langsam 2 ccm Formalin zugefügt). Genügend reines H_2O_2 ist auch brauchbar, dagegen geben Zucker, Oxalsäure, A. und Milchsäure zur B. von swl. Bleioxalat Veranlassung. Die freie HNO_3 muß stets völlig abgedampft werden, da sonst $PbSO_4$ gel. wird. (Chem.-Ztg. **32**. 62—63. 18/1. Düsseldorf. Lab. d. Farbwerke, A.-G.) RÜHLE.

H. A. Orlow, *Über den Nachweis von Ruthenium in den Platinlegierungen.* Vf. empfiehlt folgende einfache und bequeme Methode zum Nachweise von kleinen Mengen Ruthenium. Eine Probe der zu untersuchenden Legierung wird mit Blei verschmolzen, der Regulus mit HNO_3 ausgezogen und der Rückstand an der Luft geglüht, um alles Osmium zu entfernen. Das geglühte Gemisch von Pb, Ir, Rh, Ru wird mit Salpeter und KOH erhitzt, die erkaltete M. mit W. ausgezogen und mit HNO_3 übersättigt. ($2K_2RuO_4 + 4HNO_3 = RuO_4 + Ru(OH)_4 + 4KNO_3$.) Die braune Fl. gießt man in ein Probierglăschen und bedeckt dieses mit gewöhnlichem Filtrierpapier. Ist Ru in der Legierung vorhanden, so schwärzt sich das Papier nach Verlauf von 12—24 Stdn. auf seiner unteren Seite infolge der B. von RuO_4-Dämpfen. Man kann nach dieser Methode noch 0,01 g Ru leicht erkennen. Das geschwärzte Papier kann man verbrennen und nach dem Schmelzen der Asche mit KNO_3 und KOH aus der Schmelze mit W. orangefarbenes Ruthenat ausziehen. Osmium muß vorher aus dem Metallgemisch durch Glühen vollständig entfernt werden, da OsO_4-Dämpfe eine ähnliche Wrkg. ausüben. (Chem.-Ztg. **32**. 77. 22/1. Staraja Russa.) VOLLAND.

M. Siegfeld, *Zur Bestimmung der Verseifungszahl.* Um dem Verfärben des alkoh. KOH zu entgehen, verwendet Vf. starke wss. Lauge, die etwa 56 g KOH in 100 ccm enthält; zur Verseifung wird hiervon so viel abgewogen als etwa 30 ccm n.-Lauge entspricht (etwa 3 ccm) und mit 50 ccm A. (absolut oder 95%ig) versetzt. Eine hierbei auftretende leichte Trübung von K_2CO_3 beeinträchtigt die Best. nicht. Verseift werden 5 g Fett, da mit n.-Säure zurücktitriert wird, um der Herst. der $^1/_2$-n.-Säure zu entgehen, die kaum zu anderen Zwecken Verwendung findet. Zur Titerstellung ist in gleicher Weise eine abgewogene Menge der wss. Lauge zu verwenden. (Chem.-Ztg. **32**. 63—64. 18/1. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

Gunnar Heikel, *Über die quantitative Bestimmung von Aceton.* Die Methoden von KRÄMER und MESSINGER, die darauf beruhen, daß, wenn die verd. alkal. Lsg. des Acetons mit einer Jodlsg. im Überschuß versetzt wird, es glatt in Jodoform übergeführt wird, sind nur bei Lsgg. von reinem Aceton einwandsfrei. Wird aber z. B. das bei der trockenen Dest. des essigsauren Kalkes entstehende Rohaceton der MESSINGERschen Methode unterworfen, so ist die gefundene Prozentzahl zu hoch, weil nicht nur Aceton, sondern auch die höheren Ketone und überhaupt die die Gruppen CH_3—CH(OH)—C oder CH_3—CO—C enthaltenden Verbb. Jodoform liefern. So kann es selbst vorkommen, daß eine acetonfreie Lsg. als acetonhaltig angesprochen wird. — Die Acetonbest. von G. DENIGÈS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1868. **127**. 963; C. **98**. II. 420. **99**. I. 233) beruht auf der Eigenschaft

des Acetons, mit einem großen Überschuß von Mercurisulfat einen krystallinischen Nd. der Formel $[(SO_4Hg)_3 3HgO]_2 4CO(CH_3)_2$ zu bilden. Auch hier liefern manche von den im Rohaceton enthaltenen Nichtacetonkörpern einen derartigen Nd. Vf. ist der Ansicht, daß nichtsdestoweniger die beiden Methoden zusammen wenigstens annähernd den Zweck erreichen können, was keine für sich vermag, d. i. das reine Aceton von den anderen, die Jodoformrk. gebenden Körpern analytisch zu unterscheiden und ein Bild über die Zus. der bei der Acetonfabrikation erhaltenen Prodd. bezw. Destillationsrückstände und sonstigen Fll., die nach der MESSINGERschen Methode als acetonhaltig erscheinen, zu liefern.

Was die im Original näher beschriebenen Unterss. anbelangt, so sei noch folgendes hervorgehoben. Bei der Acetonfabrikation werden außer reinem über 99%ig. Aceton noch nachstehende 3 Endprodd. erhalten. 1. Sogenannte „Ketone," hauptsächlich aus Methyläthylketon bestehend, Kp. ca. 65—75°, D^{15}. 0,811 bis 0,815. 2. Leichtes Acetonöl, Kp. ca. 75—130°, D^{15}. 0,82—0,83. 3. Schweres Acetonöl, Kp. ca. 130—250°, D^{15}. 0,88—0,89. — Der Quecksilberacetonnd. ist bei reinen Acetonlagg. vollständig weiß, bei den „Ketonen" gelblichweiß, bei „leichtem Öl" braungelb und bei „schwerem Öl" beinahe braun. Es ist also möglich, in kürzester Zeit zu entscheiden, ob die fragliche Fl. nur reines Aceton enthält, oder ob dieselbe eine Lsg. der höher sd. Bestandteile des Rohacetons darstellt. (Chem.-Ztg. **32**. 75—76. 22/1. Norwich, N. Y.) VOLLAND.

G. A. Le Roy, *Nachweis der Weinsäure in den Apfelweinen.* Der Nachweis beruht auf einer Farbenrk. der Weinsäure mit einer Lsg. von Resorcin in kons. H_2SO_4. Versetzt man Weinsäure oder ein Tartrat mit der 10—20fachen Gewichtsmenge einer 1%ig. Lsg. von Resorcin in kons. H_2SO_4 und erhitzt das Gemisch stark, so färbt sich die Fl. intensiv violettrot. Citronensäure gibt unter den gleichen Bedingungen keine, Äpfelsäure und Milchsäure eine citronen- bis orangegelbe Färbung. Zum Nachweis von Weinsäure in Apfelweinen, Kunstmostextrakten und ähnlichen Präparaten neutralisiert man die Fl., fällt sie durch überschüssigen Bleiessig aus, wäscht den Nd. mit k. W., zers. ihn mit H_2S, engt das Filtrat zur Entfernung des gel. H_2S ein, neutralisiert es mit $NaHCO_3$, dampft es zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit dem Resorcinreagens und erhitzt. Bei Ggw. von Weinsäure färbt sich die M. intensiv violettrot. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1285. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

A. de Dominicis, *Verbleiben und Eliminierung von Blausäure.* Vf. bleibt bei seinen früher ausgesprochenen Behauptungen (Boll. Chim. Farm. **45**. 367; C. **1906**. II. 620) stehen u. weist die Einwendungen (vgl. GANASSINI, Boll. Chim. Farm. **46**. 318. 351. 496. 538; C. **1907**. II. 1359) als nicht stichhaltig zurück. (Boll. Chim. Farm. **46**. 867. Dez. 1907.) HEIDUSCHKA.

F. Raschig, *Die Eisenchloridreaktion des Phenols und die Chlorkalkreaktion des Anilins.* Man scheint allgemein der Ansicht gewesen zu sein, daß *$FeCl_3$ die Phenole* in der p-Stellung oder auch in einer o-Stellung angreift, und daß dann aus den Molekülbruchstücken ein höher molekularer Farbstoff sich aufbaue. Indessen zeigt auch die *p-Kresoldisulfosäure*, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot OH \cdot (SO_3H)_2$, welche die beiden SO_3H in o-Stellung, das CH_3 in p-Stellung zum OH enthält, eine intensiv blaue $FeCl_3$-Färbung, welche sogar beim Kochen bestehen bleibt. Die blaue Substanz ist ein Ferrisalz der Sulfosäure, welches das Fe aber nicht an eine SO_3H-Gruppe, sondern am OH gebunden enthält, und die Art dieser Bindung ist die Ursache der Blaufärbung. Man erhält nämlich durch Lösen von $Fe(OH)_3$ in so viel wss. p-Kresoldisulfosäure, daß nur das H des OH durch Fe ersetzt werden kann

und Eindampfen der intensiv blauen Flüssigkeit bis zur Krystallhaut, ein Fe-Salz $Fe[OC_6H_3 \cdot CH_2 \cdot (SO_3H)_2]_3$ in gelben, sandkorngroßen Krystallen; es löst sich in W. mit tiefblauer Farbe; bei sehr starker Verdünnung wird die Lsg. farblos, offenbar durch Hydrolyse, denn sowohl auf Zusatz von $FeCl_3$, wie auch von p-Kresoldisulfosäure tritt die Färbung wieder auf. Diese Blaufärbung verträgt, wie die von Phenol- u. Kresolsulfosäuren, ziemlich starken Säurezusatz, ist aber sehr empfindlich gegen Alkali. Setzt man nur so viel NaOH zu, daß die SO_3H-Gruppen abgesättigt werden, so tritt Entfärbung ein. Der saure Charakter der Phenolhydroxyle wird also, wenigstens was die Neigung zur B. von Fe-Salzen anbelangt, durch Sulfogruppen erhöht derart, daß das Fe sich lieber an das Phenolhydroxyl als an die Sulfogruppen bindet. Aber er wird vernichtet, wenn man die Sulfogruppen durch Alkali absättigt. — Die Eisenchloridreaktion beruht demnach auf einer gewöhnlichen Ferrisalzbildung. Je mehr durch Einführung von Sulfogruppen oder durch Anhäufung von Hydroxylgruppen die Säurenatur der Phenole und Kresole wächst, desto stärker und beständiger fallen die Eisenfärbungen aus, und der Farbton verschiebt sich mehr und mehr in dem Sinne, daß alle Strahlen des Spektrums absorbiert werden. So ist das Fe-Salz des Pyrogallols dunkelblau, das der Gallusgerbsäure — die Tinte — fast schwarz, und Vf. schlägt vor, alle durch $FeCl_3$ in Phenollsgg. aller Art erzeugten Färbungen mit dem Sammelnamen *„Tintenbildungen"* zusammenzufassen.

Bei Unterss. über die *Chlorkalkreaktion des Anilins* hat der Vf. das *Monochloramin*, NH_2Cl, entdeckt, über dessen B. und Eigenschaften bereits nach Chem.-Ztg. C. 1907. II. 1387 referiert worden ist; mit seiner Hilfe kann man in verschiedene organische Verbindungen (aber nicht allgemein) die Aminogruppe einführen. So entsteht aus *Anilin* mit NH_2Cl wenig Phenylhydrazin, aus *Phenol* wenig p-Aminophenol, das sich jedoch unter dem oxydierenden Einfluß des NH_2Cl mit einem zweiten Mol. Phenol zu Dioxydiphenylamin zusammenschließt. Letzteres oxydiert sich zum Endprod., dem blauen *Oxyphenylchinonimin* (*Indophenol*). Das ist die Entstehung der Blaufärbung, welche in phenolhaltigen Fll. mit NH_3 und Chlorkalklsg. eintritt:

$$C_6H_5OH \longrightarrow NH_2C_6H_4OH \longrightarrow HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH \longrightarrow HO \cdot C_6H_4\overline{N \cdot C_6H_4 \cdot O},$$

Man darf sagen, daß das erste Prod. der *Einw. von Hypochloriten* auch auf organische *Amine* ein Monochloramin ist. So entsteht aus *p-Nitroanilin* und Hypochlorit ein *p-Nitrophenylmonochloramin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHCl$, denn die wss. Lsg. scheidet, ganz wie NH_2Cl selbst, auf Zusatz von KJ eine dem (verschwundenen) Hypochlorit fast genau entsprechende Menge Jod aus; nach einer Minute aber trübt sich die Fl., und es scheidet sich p-Dinitroazobenzol aus, entstanden aus dem Chloramin durch Abspaltung von HCl nach:

$$2NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHCl = 2HCl + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2;$$

durch alkal. $SnCl_2$-Lsg. entsteht sofort die entsprechende Hydrazoverb., die mit grünblauer Farbe in der alkal. Reaktionsflüssigkeit l. ist. (Nach Ansicht des Vfs. ist in der blauen Lsg. eine Spaltung des Hydrazobenzols zwischen den beiden N-Atomen zu einem Derivat $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N\lessdot^{H}_{(OH)Na}$ des vierwertigen N eingetreten.) — Bei *β-Naphthylamin* und Hypochlorit ist ein Chloramin $C_{10}H_7NHCl$ anzunehmen, von dem aber zwei Moleküle unter Oxydation zum Endprodukt Naphthazin, $C_{10}H_6\lessdot^{N}_{N}\gtrdot C_{10}H_6$, zusammentreten. — Aus *p-Aminophenol* oder *p-Phenylendiamin* mit *Phenol* und Hypochlorit entstehen die Chloramine $HO \cdot C_6H_4 \cdot NHCl$ und $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NHCl$, die in Phenol in p-Stellung eingreifen zu Dioxy- oder Aminooxydi-

phenylamin, welche sich schnell zu Indophenolen oxydieren. — Beim *o-* und *p-Toluidin* ist das Cl-Derivat als schmutzig grüner Nd. zu beobachten, der, frisch dargestellt, Jod aus sauren KJ-Lsgg. freimacht, beim *Anilin* bildet sich zuerst ein ähnlicher, nußfarbener Nd., offenbar C_6H_5NHCl, der sich nach kurzer Zeit mit der bekannten blauvioletten Farbe auflöst. Diese Farbe beruht auf der schließlichen B. von blauem Indophenol; neben ihm entstehen bei der Rk. gelbes Azobenzol und gelbes Phenylchinondiimid; sie bewirken, daß die Reaktionsflüssigkeit kein reines Blau, sondern eine violette Mischfarbe zeigt. Die Entstehung der Körper zeigen folgende Formeln:

$$C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NHCl \longrightarrow C_6H_5N : NC_6H_5 \text{ (Azobenzol);}$$

$$C_6H_5NHCl + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH \cdot C_6H_4NH_2 + O = \underbrace{C_6H_5N \cdot C_6H_4 \cdot NH}_{\text{Phenylchinondiimid.}}$$

Indophenol dürfte direkt aus dem *Phenylchloramin* entstehen; möglicherweise geht letzteres in Phenylhydroxylamin, dieses in p-Aminophenol über, welches sich dann mit Anilin zum Indophenol oxydiert. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2065—71. 29/11. [19/10.*] 1907. Ludwigshafen a. R.) BLOCH.

J. Weisberg, *Die Bestimmung des Zuckers in der Rübe und die linksdrehenden Stoffe.* HERZFELD hat auf der Versammlung in Bernburg mitgeteilt, daß die nach dem Steffenverf. erschöpften Rübenrückstände beim Erwärmen mit Bleiessig im Überschuß eine linksdrehende Substanz an die Lsg. abgeben. Vf. weist darauf hin, daß er bereits vor 18 Jahren eine ähnliche Beobachtung mitgeteilt (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **6**. 444) und die linksdrehende Substanz als die *Metapektinsäure* von SCHEIBLER angesprochen hat. Vermeidet man indessen bei der Digestion der Rübenschnitzel mit W. einen Überschuß von Bleiessig, so hat man, wie auch schon HERZFELD angegeben hat, nicht zu befürchten, daß die Zuckerbest. durch die gleichzeitige Auflsg. der linksdrehenden Substanz beeinflußt wird. Es empfiehlt sich, bei kalter wss. Digestion auf das doppelte französische Normalgewicht (32,58 g) 6,5—7 ccm einer Bleiessiglsg. von 25° Bé. anzuwenden und bei Digestion in der Wärme 7—8 ccm desselben Reagenses, wobei nicht länger als $^3/_4$ Stdn. auf 90° erwärmt werden soll. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 511—13. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

H. Pellet, *Normalgewicht oder -gefäß.* Vf. hält die Einführung des von ROUSSET (S. 300) vorgeschlagenen Normalrohrs von 17,92, bezw. 35,84 cm Länge nicht für zweckmäßig. Im Anschluß an die dagegen geltend gemachten Bedenken werden einige andere kleine Änderungen der polarimetrischen Zuckerbest. in Vorschlag gebracht; zum Beispiel sollte man die *Saccharimeter* für weißes Licht einrichten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 513—16. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

F. C. Hinkel u. H. C. Sherman, *Versuche zur Anwendung der Barfoedschen sauren Kupferacetatlösung als Mittel zur Unterscheidung der Glucose von Maltose, Lactose und Saccharose.* Nach vorläufigen Verss. von COHEN (SHERMANS Methods of Organic Analysis S. 75) kann man mittels der BARFOEDschen Probe *Glucose* von *Maltose* in Lsgg. unterscheiden, die weniger, als 0,02% der ersteren u. wenigstens 0,2% der letzteren enthalten. Vff. berichten über die Fortführung dieser Verss.

Reagens: 45 g neutrales krystallisiertes Kupferacetat löst man in 900 ccm W., filtriert, wenn nötig, versetzt mit 1,2 ccm 50%ig. Essigsäure und verd. zum Liter. Ein Teil der Lsg. darf bei 10 Minuten langem Erhitzen in einem sd. Wasserbade

keine Veränderung zeigen und bei längerem Erhitzen infolge der Verflüchtigung von Essigsäure und B. von basischem Salz nur trübe werden.

Ausführung der Probe: In einem Reagensglase versetzt man 5 ccm der Acetatlsg. mit der zu prüfenden Lsg. und stellt das Glas so in ein Wasserbad hinein, daß es wenigstens bis an die Oberfläche der Fl. im Glase von sd. W. umgeben ist. Nach $3^1/_2$ Minuten entfernt man das Glas aus dem Wasserbade u. prüft in gutem Lichte gegen einen schwarzen Hintergrund auf das Vorhandensein von Cu_2O. Ist keine Reduktion wahrnehmbar, so läßt man 5 oder 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und prüft von neuem. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, muß man bei den verschiedenen Proben Gläser von nahezu dem gleichen Durchmesser und von gleicher Wandstärke verwenden. Es ist zuweilen vorteilhaft, am Ende der Probe die Fl. so auszugießen, daß vorhandenes Cu_2O möglichst am Boden haften bleibt, und wieder zu prüfen.

Nach den Verss. der Vff. bereitet es Schwierigkeiten, den richtigen Säuregrad der Kupferacetatlsg. zu treffen. Es ist deshalb erforderlich, daß jeder, der die Probe anwenden will, die Wirksamkeit der Acetatlsg. durch Vergleichsversuche mit bekannten, den zu prüfenden in ihrer Zusammensetzung möglichst nahe kommenden Zuckerlsgg. erprobt. In der beschriebenen Weise konnten 0,0004 g Glucose entweder allein oder bei Ggw. von bis zu 0,02 g Maltose, Lactose oder Saccharose nachgewiesen werden. Durch Disaccharide veranlaßte Reduktion tritt ein, wenn entweder zuviel Zucker oder zuviel S. zugegen ist, oder wenn zulange erhitzt wird. Soll die Glucose vollständig sers. werden, damit das Filtrat für den Nachweis von Maltose oder Lactose Verwendung finden kann, so darf der Glucosegehalt 0,002 g auf 5 ccm der Acetatlsg. nicht überschreiten. Die Probe erfordert sorgfältiges Einhalten der Versuchsbedingungen und genaue Regelung der Zuckermenge, ihre Anwendung bietet aber unter dieser Einschränkung größeren Vorteil, als allgemein angenommen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1744—47. Dez. 1907. Havemeyer Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

J. F. Hoffmann, *Wasserbestimmung in Mehl.* Die von **A. Ploetz** ausgearbeitete Methode beruht auf Anwendung des Wasserbestimmers (s. Fig. des Originals). 50 g Mehl werden mit 100 ccm Schmieröl im Kessel verrieben, 200 ccm Terpentinöl zugesetzt und erhitzt, bis die ersten schwachen Dämpfe aufsteigen; dann wird der Brenner fortgenommen, nach 5 Minuten alles auf 160° erhitzt und die Temperatur weitere 5 Minuten gehalten, bis die mit dem App. in Verbindung stehende Birne $^1/_2$—$^3/_4$ voll ist. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **30**. 520. 28/11. 1907. Berlin.) BUSCH.

J. König, *Zur Bestimmung der Rohfaser und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in derselben.* Polemik gegen MATTHES, STREITBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4195; C. **1907**. II. 1806). Vf. betont, daß er das Prinzip seines Verf., welches gut vergleichbare Werte liefert, niemals modifiziert habe; die Abänderungsvorschläge von anderer Seite beschränken sich auf Äußerlichkeiten. Zur Erzielung übereinstimmender Ergebnisse muß man freilich die gegebenen Vorschriften genau beachten. Fettreiche Stoffe — wozu auch *Kakao* gehört — müssen vorher tunlichst entfettet werden; das zu verwendende Glycerin soll ein spez. Gewicht von 1,23 haben und 20 g konz. H_2SO_4 im l enthalten. Für das Auswaschen ist zuerst genügend sd. W., dann w. A. von 90—95% und schließlich ein w. Gemisch von A. und Ä. zu verwenden; es wird so lange gewaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft. Bei staubartig feinen Stoffen empfiehlt es sich, die gekochte oder gedämpfte Fl. stärker zu verdünnen, absitzen zu lassen, die völlig klare Fl. einmal abzuhebern und dann den Bodensatz nach Verdünnen u. Kochen,

zu filtrieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 46—49. 18/1. 1908. [17/12. 1907.] Münster i/W.) JOST.

G. W. Shaw, *Prüfung der polariskopischen Methode zum Nachweis von Gliadin.* Nach vergleichenden Verss., die Vf. mit der von SNYDER (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 263; C. **1904**. I. 1233) angegebenen *polariskopischen Methode zur Best. von Gliadin* in Mehlen und der üblichen N-Methode ausgeführt hat, bietet die polariskopische Methode weniger Fehlerquellen, als die gewöhnliche N-Methode, doch ist es für die Erzielung größerer Genauigkeit erforderlich, den Einfluß anderer optisch aktiver Körper zu berücksichtigen. Dies kann in der Weise geschehen, daß man zuerst mit der ursprünglichen Lsg. die polariskopische Best. ausführt, dann nach Abscheidung der Proteinsubstanzen mit konz. Mercurinitratlsg. von neuem polarisiert und eine entsprechende Korrektur vornimmt. Bei Mehlen übersteigt die Korrektur meist nicht 0,04% der Gliadinskala und ist deshalb nur dann erforderlich, wenn sehr große Genauigkeit erzielt werden soll. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1747—50. Dez. 1907. Berkeley. Univ. of California.) ALEXANDER.

H. Pfugradt, *Vergleichende Untersuchungen mit der Sal-Methode und der Acidbutyrometrie.* Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse. Der größte zwischen beiden Verff. beobachtete Unterschied betrug 0,35%; der Mittelwert aus sämtlichen Unterschieden berechnet sich zu 0,08%. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 4—7. Januar. Oldenburg. Milchwirtschaftl. Abt. der agrikulturchem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Kurt Teichert, *Über den Wert des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz der Milch bei Feststellung von Milchfälschungen.* Durch ausgedehnte Verss. konnte Vf. den Nachweis erbringen, daß die bisher geltende Ansicht, daß nur dann eine Milchfälschung durch Entrahmung oder durch Zusatz von entrahmter Milch vorliegt, wenn D. der Trockensubstanz sich über 1,40 erhebt, nicht richtig ist. D. der Trockensubstanz stieg regelmäßig mit einem höheren Prozentzusatz von Magermilch. Auch konnten bis zu 30% Magermilch der Vollmilch zugesetzt werden, ehe sich D. der Trockensubstanz über 1,40 erhob. Das erzielte Resultat hing von dem ursprünglichen Fettgehalte der Vollmilch ab. Bei den Verss. über den Einfluß der Entrahmung zeigte es sich, daß außer dem Fettgehalt der Vollmilch besonders auch die Dauer der Aufrahmung eine Rolle spielt, ebenso wie die Größe der Fettkügelchen bezw. die Dichtigkeit des Rahmes. Vf. hält derartige Fälschungen für verhältnismäßig schwer nachweisbar und rät zum Zusatz von Phenolphthalein zur Magermilch, dessen Nachweis sehr leicht gelingt. (Landw. Vers.-Stat. **67**. 407—18. 17/12. 1907. Memmingen. Milchwirtschaftl. Untersuchungsanstalt im Allgäu.) BRAHM.

Philipp Fischer, *Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch durch die Gefrierpunktsbestimmung.* Vf. hat durch Verss. festgestellt, auf einen wie großen Wasserzusatz aus der Gefrierpunktserniedrigung einer gewässerten Milch mit Sicherheit noch geschlossen werden kann. Bei je 20 Proben, aus verschiedenen Milchsorten bereitet, betrug die Gefrierpunktserniedrigung auf Zusatz von 5% W. 14-mal —0,53°, 5-mal —0,54°, 1-mal —0,55°; auf Zusatz von 10% W. 10-mal —0,51°, 8-mal —0,50°, 2 mal —0,52°; auf Zusatz von 20% W. 13-mal —0,47°, 7-mal —0,46°. Da auch bei guter Milch als unterste Grenze unter 100 Proben einmal —0,54° gefunden worden ist, so läßt sich also ein Wasserzusatz von 5% mit Sicherheit nicht nachweisen. Ferner hat Vf. durch mehrere Unterss. von Stallproben festgestellt, daß nach 10—12 Stdn. eine Veränderung des E. nicht konstatiert werden konnte. Am Schluß faßt der Vf. die Vorzüge der *Kryoskopie der Milch* gegenüber den sogen. Schnellmethoden der Fettbest. wie folgt zusammen: 1. Sicheres Erkennen eines

Wasserzusatzes von 10% an, auch bei fettreicher Milch, 2. größere Genauigkeit, 3. leichtere Ausführbarkeit. (Pharmaz. Ztg. **53**. 48—49. 15/1. Uchtspringe. Landes-Heil- u. Pflegeanst.) HEIDUSCHKA.

W. B. Smith, *Die Anwendung der Renardschen Probe zum Nachweis von Erdnußöl auf feste Fette.* TOLMANS Modifikation der RENARDschen Probe (Bureau of Chemistry, U. S. Dep. of Agr. Bull. 65) ist die beste Methode für den *Nachweis der Verfälschung von Speiseölen mit Erdnußöl.* Sie wird kurz folgendermaßen ausgeführt. Die zu untersuchende Probe wird mit alkoh. KOH verseift u. mit Bleiacetat behandelt. Die Bleiseife wird mit Ä. ausgezogen, wobei Bleioleat in Lsg. geht, während die Pb-Salze der Stearinsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure zurückbleiben. Die aus den letzteren durch HCl in Freiheit gesetzten Fettsäuren werden nach dem Trocknen in 90%ig. A. gelöst und die Lsg auf 15° abgekühlt. Es krystallisiert dann Arachinsäure aus, die gewogen u. durch den F. (71,5°) identifiziert wird. Das Zwanzigfache der gefundenen Menge Arachinsäure gibt annähernd die vorhandene Menge Erdnußöl an.

Nach Verss. des Vfs. wird der Nachweis von Erdnußöl nach der angegebenen Methode unsicher, wenn Baumwollsamenöl oder andere Öle mit viel feste Fettsäuren enthaltenden Fetten versetzt worden sind. In solchen Fällen ist es erforderlich, die Ggw. von Erdnußöl dadurch sicherzustellen, daß man die als Arachinsäure angesehene S. so oft umkrystallisiert, bis der F. höher ist, als der F. der Stearinsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1756—57. Dez. [9/8.] South Omaha. Neb.) ALEXANDER.

Harald Faber, *Über die Bestimmung des Wassergehaltes der Butter.* Vf. bespricht die Art der Probenahme zum Zwecke der Wasserbest. und verschiedene hierfür angegebene Verff., darunter einige in England und Amerika gebräuchliche zur schnellen angenäherten Best. des Wassergehaltes. (Maelkeritidende **20**. 199 bis 211; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 7—12. Januar. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

J. Boes, *Zur Beurteilung von Wermutwein.* Die Bereitung der als Nahrungs- und Genußmittel in den Verkehr gebrachten Wermutweine geschieht meistens in der Weise, daß man Säckchen mit Wermutkraut in den gärenden Most oder Wein bis zur Beendigung der Extraktion hängt. Als Mittel der Zus. so bereiteten Weines wurde gefunden: In 100 ccm Wein 0,213 g Asche, 0,0211 g P_2O_5, 13,92 g A., 4,40 g Zucker, 14,20 g Extrakt, 0,45 g Gesamtsäure. — Zur Erkennung von Wermutbestandteilen empfiehlt Vf. die Rkk. von CUNIASSE (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 180; C. **1907**. I. 1289), die auf dem Nachweis des im Wermutöl enthaltenen Thujons beruhen. (Pharmaz. Ztg. **52**. 1032. 11/12. 1907.) BUSCH.

M. Koebner, *Zur Bestimmung des Gerbstoffes in Weißweinen.* Die von dem Vf. angegebene Methode ist die folgende: Als Vergleichslg. dient eine Mischung von 1 g bei 100° getrocknetem Tannin und 50 g kons. HCl zu 1000 ccm W. In einem Schüttelzylinder werden 10 ccm Wein nacheinander mit 10 ccm Weinsäurelsg. (1 : 10), 3 Tropfen $FeCl_3$-Lsg. (1 : 10), überschüssigem NH_3 und so viel W. versetzt, daß das Ganze 50 ccm beträgt. Diese klare Lsg., deren Farbintensität durch einen bestimmten Gehalt an gerbsaurem Eisen bedingt ist, wird verglichen mit einer solchen, die man vorher aus je 1, 2, 3 oder mehr ccm Tanninlsg., Weinsäure, Eisenchlorid, NH_3 und W. zu je 50 ccm hergestellt hatte. Findet sich Übereinstimmung der Farbintensität z. B. zwischen dem Vers. mit Wein und der mit 3 ccm Tanninlsg. erhaltenen Lsg., so enthalten die 10 ccm Wein 3 mg, 100 ccm somit 0,03 g Gerbstoff. Der Grad der Verdünnung ist willkürlich gewählt. (Chem.-Ztg. **32**. 77. 22/1.) VOLLAND.

C. J. Reichardt, *Zur Erkennung reduzierender Substanzen im Harn. Goldchlorid* (1%ig. Chlorgoldnatriumlsg.) kann ebenso wie die Lsgg. von FEHLING und NYLANDER zur Anstellung der Reduktionsprobe Verwendung finden. In einem mit W. ausgekochten Reagensglas fügt man zu ca. 3 ccm Harn 10 Tropfen Goldlsg. u. kocht. Bei n. Harn (saurer, von pathologischen Stoffen freier, beim Kochen klarbleibender Harn) war dann der Nd. tintenfarbig, wenn der aus der FEHLINGschen Lsg. orangerote oder gelbrote Färbung hatte, nur fleischfarbene Ndd. resultierten, sobald die FEHLINGsche Lsg. keine oder schwach grünliche oder gelbliche Färbung ergab. Br und J-Verbb. kann man bereits nach 20 Minuten mittels Goldlsg. im Harn nachweisen, indem man die Harnmischung an einer Stelle des Reagensglases langsam bis zum Kochen erhitzt. Bei J-Verbb. treten bald violettrote Streifen auf, nach und nach färbt sich die ganze Fl. Sind gleichzeitig Br-Verbb. zugegen, so erfolgt schon beim Eintröpfeln der Lsg. zur Harnmischung ein flockiggelber Nd., der im Überschuß des Fällungsmittels l. ist. Br-Salze allein geben eine schwach gelbe Färbung, die beim Kochen dunkelviolett wird. *Harnsäure*, wenn weniger als 0,05% im Harn sind, wirkt schwach reduzierend. Diabetische Harne werden von 0,5% Zuckergehalt an schmutzigblau, grau, braun u. schwarz, Eiweißharne mit saurer Rk. braun und tintenfarbig. Weniger gleichmäßig sind die Resultate bei amphoteren Harnen, ganz unmöglich ist die Benutzung der Goldlsg. als Vergleichsfl. mit der Lsg. von FEHLING bei alkal. Harnen. — Die fleischfarbenen Ndd. der n. Harne sind jedenfalls *Kreatininchlorgoldverbindungen*. Ihre wss. Lsg. färbt sich mit Nitroprussidnatrium u. verd. NaOH gelb, auf Zusatz von Essigsäure wird sie grünlich, nach dem Kochen scheidet sich Berlinerblau ab. (Pharmas. Ztg. **53**. 58—59. 18/1. Rußdorf.) HEIDUSCHKA.

J. F. Gaskell, *Eine Methode zur quantitativen Cystinbestimmung im Harn.* Diese Methode beruht auf der Schwerlöslichkeit des Cystins in Aceton. Der stark ammoniakalische Harn (200 ccm) wird zuerst durch Zugabe von $CaCl_2$ von der Hauptmenge der Oxalate und Phosphate befreit. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach 3- bis 4tägigem Stehen ist die Abscheidung quantitativ. Der Nd. wird abfiltriert, in $2^1/_2$%ig. NH_3 gelöst, mit einem gleichen Volumen Aceton versetzt und durch Ansäuern mit Essigsäure von neuem gefällt. Der erhaltene hygroskopische Nd. ist weiß und aschenfrei und kann beim Umkrystallisieren neben den üblichen hexagonalen Platten in 2 verschiedenen Krystallformen erhalten werden, die aber mit der hexagonalen Form in HCl gleichdrehend sind ($\alpha_D = -222°$). Die spezifische Drehung in ammoniakal. Lsg. ist im Mittel $\alpha_D = -97{,}5°$. Vf. weist die Identität des Haarcystins und des Steincystins nach. In mehreren Blasensteinen findet er nur die hexagonale Form des Cystins. (Journ. of Physiol. **36**. 142—48. 29/11. 1907. London. Lab. of Chemical Pathol., St. Bartolomews Hospital.) ABDERHALDEN.

Otto Rammstedt, *Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden. 1806—1906.* Geschichtlicher Überblick über die Wertbest. narkotischer Drogen u. ihrer Zubereitungen und kritische Besprechung der meisten zurzeit bekannten Alkaloidbestimmungsmethoden. (Apoth.-Ztg. **22**. 1067—69. 7/12. 1081—83. 11/12. 1103—4. 18/12. 1117—19. 21/12. 1907. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) HEIDUSCHKA.

C. Kippenberger, *Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden: 1806—1906.* I. Vf. sieht sich zu folgender Richtigstellung der seines Erachtens nach von RAMMSTEDT (vgl. vorsteh. Ref.) unrichtig, auch unvollständig erörterten Literatur veranlaßt. a) Die Behauptung: der Verbrauch an J betrage

in jedem Falle 3 Atome J auf 1 Molekül Alkaloidsalz, hat Vf. nicht dauernd aufgestellt, sondern in einer anderen Veröffentlichung (Ztschr. f. anal. Ch. **35**. 10. 422; C. **96**. I. 515; II. 762) wie folgt abgeändert: Der Verbrauch an J durch die Alkaloide richtet sich nach der Menge des Überschusses an J; er ist in diesem Sinne ein unbestimmter, wenn auch unter gleichen Versuchsbedingungen konstanter. b) Vf. stellt fest, daß er Azolithmin gar nicht für die Titration der verschiedenen Chinabasen der höchst unreinen Auschüttlungsflüssigkeiten empfohlen habe (Ztschr. f. anal. Ch. **39**. 201; C. **1900**. II. 289). Nach wie vor hält er bei Übung u. Sorgfalt die Verwendung von Azolithmin, Uranin, Hämatoxylin u. Lackmoid zur Titration von Chinin in wss. Lsg. unter Beachtung der von ihm angegebenen Bedingungen für brauchbar. c) Vf. weist darauf hin, daß nach seinen Erfahrungen bei der GORDINschen Methode statt 100% bis zu 327% Alkaloid gefunden werden können. (Ztschr. f. anal. Ch. **42**. 101; C. **1903**. I. 1047).

II. LINDE kritisiert (Arch. der Pharm. **237**. 177. 184. 185; C. **99**. I. 1227) die vom Vf. angegebene Modifikation der Bestimmungsmethode der Alkaloidsalze mittels Quecksilberjodidjodkaliumlsg. und die Verss. desselben, $HgCl_2$-Lsg. zur Best. der Alkoloidsalze zu benutzen. Vf. stellt nun den Wortlaut der LINDEschen Kritik u. den seiner Originalarbeit (Ztschr. f. anal. Ch. **34**. 325. 326; C. **95**. 506) nebeneinander, um zu zeigen, daß LINDE des Vfs. eigene Angaben benutzt hat, um sie als Kritik der Methoden hinzustellen. (Pharm. Ztg. **53**. 16—17. Bonn. Sep. v. Vf.)

HEIDUSCHKA.

O. Wiegand und **M. Lehmann**, *Über die Bestimmung von Cineol (Eucalyptol) in Eucalyptusölen.* Im Geschäftsbericht von SCHIMMEL & Co. (Oktober **1907**. 31; C. **1907**. II. 1741) haben Vff. ein neues indirektes *Verf. zur Best. von Cineol in Eucalyptusölen* angegeben, das sich darauf gründet, daß Cineol mit Resorcin eine krystallisierte Doppelverb. bildet, die in kons. (50%iger) Resorcinlsg. l. ist. Es hat sich inzwischen aber herausgestellt, daß nach diesem Verf. vorgenommene Bestst. zu hohe Resultate geben, wenn die Eucalyptusöle neben Cineol verhältnismäßig viel andere sauerstoffhaltige Körper (Aldehyde, Alkohole wie Pinocarveol etc.) enthalten, da auch diese von der kons. Resorcinlsg. gelöst werden. Vff. haben daher ihre Methode dahin abgeändert, daß sie 100 ccm des zu untersuchenden Öles zunächst der Fraktionierung aus einem LADENBURGschen Kolben unterwerfen (wobei etwa ein Tropfen in der Sekunde übergehen soll) und alsdann in 10 ccm der zwischen 170 und 190° übergehenden Fraktion den Cineolgehalt, wie früher angegeben, ermitteln; das gefundene Resultat muß natürlich unter Berücksichtigung der Menge der erhaltenen Fraktion auf das ursprüngliche Öl umgerechnet werden. Das so modifizierte Verf. soll, da danach in Gemischen Fehler von höchstens 2% beobachtet wurden, auch bei der Bewertung minderwertiger oder verdächtiger Öle zuverlässig sein.

Verss., das Cineol als feste Doppelverb. mit Resorcin abzuscheiden und die Menge des Cineols entweder durch Wägen der Doppelverb. oder, nach der Zers. derselben durch Alkalilauge, dem Volumen nach zu bestimmen, führten nicht zu genauen Werten; vielleicht läßt sich aber diese Arbeitsweise anwenden, wenn man bei eingehender Unters. von Ölen nur das Cineol entfernen will. (Chem.-Ztg. **32**. 109—10. 1/2. Miltitz bei Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HELLE.

Umberto Saporetti, *Eine neue praktische Methode zur Bestimmung des Sublimats in Pastillen.* (Vgl. HOWARD, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 151; C. **1904**. I. 1295.) Vf. reduziert mit *Natriumhypophosphit* das $HgCl_2$ zu Hg, dessen Volumen er mißt. Die Ausführung der Methode ist folgende: 5 Pastillen werden in W. gel., die Lsg. durch Cl-W. oder verd. HCl entfärbt, dann allmählich 7—10 g NaH_2PO_2 zugefügt, schwach gekocht, bis das Hg zu einer Kugel zusammengelaufen ist. Darauf wird die Fl. vom Hg abgegossen, letzteres mit salzsaurem W. gewaschen

und in einer vom Vf. konstruierten Bürette, die er *Hydrargyrometer* nennt (hergestellt von A. C. ZAMBELLI, Turin, Corso Raffaello 20), gemessen. Der App. besteht aus einem dickwandigen Röhrchen (22,5 cm lang, innerer Durchmesser 1,5 mm) mit einem langhalsigen Trichter. Es ist in 5 Teile geteilt und jeder dieser Teile wiederum in 25 Teilchen. Ein Teil entspricht 1 g $HgCl_2$, ein Teilchen 0,04 g. (Boll. Chim. Farm. **46**. 865—67. Dez. [18/5.] 1907. Florens.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Ernst Fischer, *Untersuchung von Glassorten für ärometrische Zwecke.* Der Vf. berichtet über Verss., welche aus Anlaß der Zulassung von *Ärometern* für Zuckerlegg., Säuren und Laugen zur Eichung ausgeführt worden sind. Außer der Best. der chemischen Zus. wurden die Proberöhren durch Bewegen in H_2SO_4 (40000 Eintauchungen) und in NaOH (50000 Eintauchungen) verschiedener Konzentration geprüft. Die tatsächliche Verminderung des Gewichts in H_2SO_4 ist praktisch ohne Bedeutung, die Gewichtsabnahme in NaOH beträgt, besonders bei Zn-haltigen Gläsern, über das Zwanzigfache der in H_2SO_4 festgestellten. Besonders feine Instrumente, welche in alkal. Fll. gebraucht werden, wird man gut tun, öfters zu kontrollieren. (Chem.-Ztg. **32**. 7—8. 1/1.) BLOCH.

Audiffren und **Singrun**, *Die Kältemaschine Audiffren.* Vff. verbessern die auf Verflüssigung von Gasen beruhenden Kältemaschinen dadurch, daß sie den Kompressor in eine hermetisch verschlossene Kammer vollständig unter Öl bringen. Der Antrieb geschieht durch einen außerhalb der Kammer befindlichen Motor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1268—70. [16/12. 1907*].) LÖB.

Adolf Fraenkel, *Acetylenbeleuchtung.* Vortrag über die wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Grundlagen derselben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 20—24. 15/1. 1908. [19/1.* 1907.].) BLOCH.

L. Franchet, *Metallablagerungen auf Töpferwaren.* Bericht über die im 16. Jahrhundert gebrauchten Verff. nach einem Manuskript von PICCOLPASSI (1548) (vgl. auch Ann. Chim. et Phys. [8] **9**. 37; C. **1906**. II. 1534). (Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 277—88. Oktober 1907.) BLOCH.

Georges Charpy, *Über die Löslichkeit des Graphits im Eisen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 103; C. **1902**. I. 515.) Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß die Löslichkeit des Graphits im Eisen mit der Temperatur regelmäßig abnimmt, und daß sie in reinem Eisen bei 1000° höchst wahrscheinlich 1% beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1277—79. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

O. Boudouard, *Extraktion der in den Metallen enthaltenen Gase.* Die im *Eisen und Stahl* enthaltenen Gase sind außerordentlich schwer extrahierbar; beim dritten Erhitzen auf 1100° erhält man noch beträchtliche Mengen von Gas. Diese Gasmenge ist abhängig von dem Feinheitsgrade des Metalles, sie beträgt z. B. 0,5% des Gesamtvolumens des extrahierten Gases bei sehr fein verteiltem Metall und 20% bei Blech u. Stangen. Bezieht man das Gesamtvolumen der extrahierten Gase auf die in Arbeit genommene Gewichtsmenge an Metall, so gelangt man zu Werten, die in ihrer Größenordnung den für gewöhnlich im Eisen und Stahl enthaltenen S- und P-Mengen entsprechen. Der auf diese Weise gefundene N-Gehalt stimmt

mit den von BRAUNE ermittelten Werten überein. — Bei einem zufälligen Springen der Porzellangefäße machte Vf. die Beobachtung, daß *Eisen* im Vakuum sich bei 900° zu verflüchtigen beginnt und bei 1100° bereits sehr merklich verdampft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1283—84. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

G. Belloc, *Im Stahl okkludierte Gase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1321; C. **1903**. II. 159.) Studiert wurde: 1. Die Natur dieser Gase, — 2. die Form der Kurven aus t und dv/dt, bezogen auf das Gesamt- und Einzelvolumen, — 3. das Mengenverhältnis eines jeden Gases in Abhängigkeit von der Temperatur, — 4. die Beziehungen der obigen Kurven zu den kritischen Punkten, — 5. die Verschiedenheit der Gase je nach der Dicke der Schicht, aus welcher sie extrahiert werden, — 6. die Verschiedenheit der Gase je nach der Art der Stahle. Als Untersuchungsmaterial diente ein besonders weicher Stahl mit 0,12% C, 0,03% Si, 0,02% S, 0,018% P und 0,35% Mn. Die Ergebnisse waren im großen und ganzen folgende. Die Gasentw. steht in enger Beziehung zu den kritischen Punkten des Eisens. Hinsichtlich der Zus. der Gase hat man es mit einem Gemisch aus CO_2, CO, H und N zu tun. Bezüglich des Verhältnisses zwischen dem Gesamtvolumen der Gase und dem Volumen des Stahles sind, ebenso wie in bezug auf die Verteilung der Gase noch weitere eingehendere Unterss. notwendig. Hinsichtlich des Zustandes der Gase im festen Metall scheint eine Dissoziationsspannung nicht zu bestehen. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original, bezw. auf die Abhandlung in den Bull. de la Soc. d'encour. à l'industrie nation. verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1280—83. [16/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Richard, *Über sulfatisierende Röstung kupferhaltiger Kiese und Abbrände* (vgl. MILLBERG, S. 197). Gut geröstete Kiesabbrände, die in verschiedenen Röstsystemen aus dem gleichen Rohkies gewonnen wurden, zeigen auffallende Unterschiede in der Löslichkeit ihres Cu-Gehaltes. Mit einem hohen Gehalt an wasserlöslichem Cu ist meist ein hoher Eisensulfatgehalt verknüpft. Es ist also eine Temperatur einzuhalten, bei der eine B. von Eisensulfaten möglich ist. Es gelingt zwar, durch richtige Luft- u. Temperaturführung einen hohen Gehalt an löslichem $CuSO_4$ (bis 80%) zu erreichen, aber doch keine genügende Entschwefelung und Entkupferung zur Verwertung der Laugerückstände auf der Eisenhütte. Überraschend groß ist der Einfluß der Körnung auf die Röstresultate und besonders den S-Gehalt. Material feinster Körnung ist gut entschwefelt, gleichzeitig sind die Bedingungen zur B. von $CuSO_4$ am günstigsten. Der Gesamtkupfergehalt ist in den Einzelpartien sehr verschieden, was mit der verschiedenen Sprödigkeit des Kupfer- und Schwefelkieses im Roherz zusammenhängt. — Den Schwefelsäurezusatz nimmt der Vf. nach einem neuen Verf. im Ofen selbst auf mechanischem Wege vor; dabei können die von der Schwefelsäurefabrik herrührenden noch heißen Kiesabbrände ohne vorherige Abkühlung, also ohne besonderen Wärmeverlust, direkt verarbeitet werden. Abbrände mit etwa 2% *Kupfer*, in denen alles wasserlösliche Cu durch vorherige Überhitzung zerstört worden war, wurden bei Anwendung von Kammersäure im Überschuß (3—4%) fast theoretisch sulfatisiert. Nach erfolgter Sulfatisation können die kleinen Mengen von Au u. Ag während der letzten Periode der Röstung durch geringe Zusatzmittel in lösliche Form gebracht und die Laugen direkt auf *Kupfervitriol* verarbeitet werden. Oder es können durch Fällung mit Fe Endlaugen erzeugt werden, die auf rote und schwarze Eisenfarben zu verarbeiten oder bei billigem Kohlenmaterial nach Anreicherung der Salze als teilweiser Ersatz der H_2SO_4 beim Sulfatisieren anzuwenden sind und das Verf. zu einem geschlossenen Kreisprozeß machen. Die Säurefabriken müssen daher Cu-haltige Kiese verarbeiten, welche eine 2 mm-Körnung nicht überschreiten, um zu direkt laugbaren Abbränden

zu gelangen, deren Rückstände auf den Eisenhütten verwertbar sind. Da die sulfatisierende Nachröstung in 4—6 Stunden vollendet ist, genügt eine Ofenanlage zur Verarbeitung der von einer Anzahl von mechanischen Röstöfen herrührenden Kiesabbrände. (Chem.-Ztg. **32**. 5—7. 1/1.) BLOCH.

Henri Rousset, *Industrie des Zuckers.* Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 9—15. 12/1.) BLOCH.

L. Leroy, *Die Kultur des Zuckerrohrs und die Zuckerindustrie in Brasilien. Eine „Fazenda" im Staate St. Paulo.* Überblick über die Entwicklung der *Zuckerindustrie* in Brasilien und die dort gepflanzten Zuckerrohrarten. Beschreibung einer Plantage mit ausgezeichnet eingerichteter Zuckerfabrik. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 517—25. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

George F. Jaubert, *Photographische Entwicklung.* Bericht über die Fortschritte. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 349—59. 3/11. 1907.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12e. Nr. 189476 vom 27/2. 1906. [1/2. 1908].

A. Hesse, Wilmersdorf b. Berlin. *Verfahren zur Darstellung der Magnesiumverbindungen von Chloriden der aromatischen Reihe.* Nach A. HESSE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1147; C. **1906**. I. 1424, sowie Patentschrift 193177, s. unten) führt man die Einw. von Magnesium auf Pinenchlorhydrat, die sonst nicht zustande kommt, durch ein Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid herbei, indem man entweder ein solches fertig gebildet mit der Mischung von Magnesium mit Pinenchlorhydrat zusammenbringt oder letzteres zu dem in Rk. befindlichen Gemisch von Magnesium und Alkyl- oder Arylhalogenid hinzufügt. Es wurde nun gefunden, daß dieses Verfahren allgemein anwendbar ist, um aromatische Chlorverbb., die in der bisher üblichen Weise nicht mit Magnesium reagieren, in eine Magnesiumverb. überzuführen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. der *Magnesiumverbb.* aus *Chlorbenzol, Chlortoluol, Benzylchlorid* u. *Chlorcymol.* Die so erhältlichen Magnesiumverbb. der Chloride können ebenso zu Umsetzungen verwandt werden, wie die der entsprechenden Bromide u. Jodide.

Kl. 12e. Nr. 190788 vom 8/5. 1906. [25/11. 1907].

Hermann Pauly, Würzburg, *Verfahren zur Darstellung des cyklischen Kohlensäureesters von Protocatechualdehyd.* Das Verf. zur Darst. des cyklischen Kohlensäureesters vom *Protocatechualdehyd* ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Dichlorpiperonal* mit wasserfreien SS. behandelt, die durch Anhydrisierung oder Zers. W. abgeben. Diesen Zweck erfüllen namentlich entwässerte *Ameisensäure* und *Oxalsäure*, sowie *Bernsteinsäure;* u. zwar reagiert Oxalsäure bei 120—130° unter Entw. von Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Verwendet man an Stelle von Oxalsäure u. Ameisensäure, so genügt schon eine Temperatur von 80—90°, während die Umsetzung mit Bernsteinsäure erst bei 160—170° erfolgt; im ersteren Falle wird Kohlenoxyd, im letzteren Bernsteinsäureanhydrid nebenher gebildet außer Chlorwasserstoff. Während bekanntlich bei der Einw. von W. auf Dichlorpiperonol Protocatechualdehyd entsteht, verläuft hier die Rk. nach der Gleichung:

$$Cl_2C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4\cdot CHO + H_2O = OC<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CHO + 2HCl$$

Protocatechualdehydcarbonat krystallisiert aus Toluol in farblosen, triklinen Krystallen; F. 122°; Kp_{12}. 160°, Kp_{760}. 289° (unkorr.). In W., Ä., k. Bzl. u. Toluol wl., in h. Toluol, Aceton und A. ll. Das Protocatechualdehydcarbonat soll zur Gewinnung von Riechstoffen und pharmaceutischen Prodd. verwendet werden.

Kl. 12e. Nr. 191011 vom 14/6. 1906. [25/11. 1907].

Georg Orlow, Kostroma, Rußland, *Verfahren zur Darstellung harzartiger Körper zur Herstellung von Firnissen, Lacken, Siegellack etc.* Das Verf. zur Darst. harzartiger Körper zur Herst. von *Firnissen, Lacken, Siegellack* etc. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Terpentinöl* mit *Formaldehyd* in Ggw. von Schwefelsäure behandelt, mit Ammoniak neutralisiert und nach Trennen von Ammoniumsulfat mit Ammoniak erhitzt. Das so gewonnene *Harz* ist nach dem Trocknen bei 70—80° gelbbraun; in A., Bzl., Toluol, Ä., Eg. l. mit gelblicher Farbe. Durch Erhitzen bis 290° wird die Zus. des Prod. verbessert. Die Lagg. des Harzes in leichtem Steinkohlenteeröl und Essigester geben schnell trocknende Lacke. Eine Beimischung von Magnesium- und Zinkresinat mit darauf niedergeschlagenen organischen Farbstoffen gibt beim Erhitzen farbige Lacke.

Kl. 12e. Nr. 191385 vom 26/9. 1906. [25/11. 1907].

Emil Wörner, Posen, *Verfahren zur Herstellung von Wismutsalzen der Cholsäure.* Das Verf. zur Herst. von *Wismutsalzen* der *Cholsäure* ist dadurch gekennzeichnet, daß basische Salze des Wismuts mit Auflösungen von cholsauren Salzen erhitzt werden. Die so erhaltenen cholsauren Salze des Wismuts stellen gelblichweiße Pulver dar, in W. unl. Sie unterscheiden sich voneinander durch einen größeren oder geringeren Gehalt an Cholsäure, entsprechend dem Säuregehalt des zur Darstellung verwandten Wismutsalzes. A. entzieht ihnen unter Zers. Cholsäure. In Ä., Bzl., Chlf., Petroläther sind sie unl. Mineralsäuren zersetzen sie, das Wismutsalz der Mineralsäure geht in Lsg., Cholsäure bleibt ungelöst. Alkalien zersetzen sie ebenfalls unter Abscheidung von Wismuthydroxyd und B. von löslichen cholsauren Alkalien. Die Salze sollen therapeutische Anwendung finden.

Kl. 12e. Nr. 191386 vom 9/10. 1906. [28/11. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 185962 vom 3/3. 1906; C. 1907. II. 655.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von α-Chlorisovalerianylharnstoff.* Gemäß Patent 185962 wird durch Einw. von Harnstoff auf α-Bromisovalerianylbromid oder -chlorid eine Verb. erhalten, der wichtige therapeutische, besonders schlafbringende Eigenschaften zukommen. Es wurde nun weiter gefunden, daß der analog zusammengesetzte *Chlorisovalerianylharnstoff* auf gleichem Wege hergestellt werden kann und das so erhaltene Prod. gleichfalls ein ausgesprochenes Schlafmittel ist. Der durch Einw. von *Harnstoff* auf *α-Chlorisovalerianylbromid* oder -chlorid erhaltene *α-Chlorisovalerianylharnstoff* krystallisiert aus Toluol oder W. und schm. bei 139°.

Kl. 12e. Nr. 193177 vom 19/3. 1905. [20/12. 1907].

Albert Hesse, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat.* Zu dem Referat über die entsprechende Veröffentlichung in Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. [1906] 1147; C. 1906. I. 1424 (vgl. auch Patentschrift 189476; S. 685) ist nachzutragen, daß man den als Lösungsmittel angewandten Äthyläther teilweise durch andere Äther, KW-stoffe oder orga-

nische Basen ersetzen kann, wenn man bei der Darst. der *Magnesiumverb.* aus *Pinenchlorhydrat* zunächst eine Lsg. eines mit Magnesium energisch reagierenden Alkyl- oder Arylhalogenids auf Magnesium einwirken läßt und dann der Mischung, bevor die Rk. zu Ende gegangen ist, eine Lsg. von Pinenchlorhydrat zugibt. Als Lösungsmittel sind in der Patentschrift außer Ä. erwähnt: Bzl., Toluol, Xylol, Pinen, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Amyläther und Anisol. Als zur Einleitung der Rk. geeignete Halogenide sind angeführt: Jodbenzol, Jodäthyl, Brombenzol, Jodmethyl, Bornyljodid, Bornylbromid und Benzylchlorid.

Kl. 21b. Nr. 193108 vom 6/10. 1906. [12/11. 1907].

Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Verfahren zur Erhöhung der Kapazität von Kitt-Elektroden für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten.* Das Verf. betrifft eine besondere Ausführungsform zur Herst. von *Kitt-Elektroden für elektrische Sammler mit alkal. Elektrolyten* durch Anteigen fein verteilten *Nickels*, *Eisens* oder *Kobalts* mit einem kittbildenden, eventuell oxydierenden Elektrolyten (schwefelsaure Lsg. eines Ammoniumsalzes) und durch Oxydation der gebildeten Kittmasse an der Luft und darauffolgende Elektrolyse als Anode in Alkali. Um die Kapazität einer solchen Elektrode zu erhöhen, was durch Vermehrung des in den Poren der Elektrode bei ihrer Herst. gebildeten, elektrolytisch wirksamen Nickelhydrats bewirkt werden soll, bringt man sie zunächst in ein Bad (Elektrolyt), welches ein Salz oder eine andere elektrolytisch zerlegbare Verb. des in dem Kitte enthaltenen Metalls (z. B. also *Nickelsulfat*) enthält, worauf die Elektrode als Anode der Elektrolyse in Alkali unterworfen wird. Die Maßnahmen können nach Bedarf wiederholt werden, um die Poren der M. mit wirksamem Nickelhydrat etc. zu füllen. In der aus Nickelpulver und schwefelsaurer Ammoniumsalzlsg. gebildeten Elektrode bildet sich zunächst gemäß den Gleichungen $Ni + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2$; $H_2 + O = H_2O$ Nickelsulfat, welches mit dem vorhandenen Ammoniumsalz ein wl. Doppelsalz, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$, bildet, das beim Trocknen der Elektrode auf den Nickelteilchen auskrystallisiert u. diese innig verbindet (verkittet). Der Sauerstoff der Luft und das Ammoniumsalz tragen auch zur B. von sauerstoffreichen basischen Salzen bei. Beim Einbringen in Alkali und durch die alkal. Elektrolyse als Anode wird gemäß den Gleichungen:

$$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 + 4KOH = 2NH_3 + 2H_2O + Ni(OH)_2 + 2K_2SO_4$$
$$\text{und: } Ni(OH)_2 + O + 2H_2O = Ni(OH)_4$$

das Nickelammoniumsulfat in Nickelsuperoxydhydrat übergeführt. Beim Einbringen der so gebildeten Elektrode gemäß dem neuen Verf. in eine Nickelsulfatlösung bildet sich dann gemäß der Gleichung:

$$Ni(OH)_4 + NiSO_4 + Ni = 2Ni(OH)_2 + NiSO_4,$$

indem sich eine galvanische Kette aus dem metallischen Nickel u. dem Nickelhydrat bildet, aus einem Mol. Nickelperoxyd zwei Mol. Nickelhydrat, welche bei der darauffolgenden alkal. Elektrolyse als Anode in höher depolarisierende Hydrate umgewandelt werden. Es hat also eine Verdoppelung der Menge des wirksamen Nickelhydrats stattgefunden. — Da diese Vermehrung auf Kosten des vorhandenen metallischen Nickelpulvers geschieht, tut man gut, als Ersatz desselben mit der Elektrode, vor ihrem Eintauchen in das Nickelsulfatbad, eine Nickelmetallplatte zu verbinden, welche nun das erforderliche Nickel liefert. Ein Teil des fein verteilten metallischen Nickels kann beim Anteigen mit schwefelsaurer Ammoniumsalzlsg. auch durch *krystallinischen Graphit* (*Schuppengraphit*), welcher in seiner Gesamtheit oder nur zum Teil, beispielsweise nach Pat. 158800, galvanisch mit einer dünnen Schicht metallischen Nickels überzogen (metallisiert) wurde, ersetzt

werden. Dieser teilweise Ersatz kann sogar ein gänzlicher werden, so daß nur stark *metallisierter Graphit* allein oder mit unmetallischem Graphit gemischt als Material für die Herst. der Kitt-Elektrode verwendet wird. — Was für Nickel gesagt wurde, gilt in analoger Weise für Eisen und Kobalt.

Kl. 21f. Nr. 191969 vom 6/3. 1907. [11/11. 1907].

Wolfgang Modrow, Eltville a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Glühlampen mit in Quecksilberdampf oder anderen Metalldämpfen und in einem indifferenten Gase glühenden Glühfaden.* In Quecksilberlampen, welche einen Glühfaden zum Mitleuchten benutzen, hat man bereits, um das Quecksilber zum Verdampfen zu bringen, geringe Mengen indifferenter Gase eingeführt. Das neue Verf. beruht nun auf der Beobachtung, daß die Helligkeit der Lampe wesentlich erhöht wird, wenn das Gas, am besten Wasserstoffgas, unter höherem Gasdruck, und zwar so, daß derselbe in k. Zustande 5—50 mm beträgt, eingeführt wird. — Von 3—5 mm Gasdruck nimmt die Helligkeit ab, steigt dann plötzlich an, und nimmt bei mehr als 50 mm wieder stark ab.

Kl. 21f. Nr. 193292 vom 31/8. 1906. [19/11. 1907].

Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Herstellung hohler, im wesentlichen aus Wolfram bestehender Leuchtkörper.* Man hat bereits *hohle Fäden aus Wolfram* dadurch hergestellt, daß man die mit einem Wolframübergang versehene Seele aus dem Übergang entfernte; das neue Verf. erzielt nun hohle Fäden ohne Anwendung einer Seele u. daher billiger dadurch, daß der aus einem homogenen Gemisch von Kohlenstoff u. Wolfram hergestellte massive Rohfaden rasch auf Weißglut, vorteilhaft in einer Atmosphäre, die neben Wasserstoff oder Wasserstoff und Stickstoff ganz geringe Mengen oder Spuren Sauerstoff enthält, z. B. durch einen hindurch geleiteten elektrischen Strom mit schnell ansteigender Spannung, erhitzt wird. Je schneller die Erhöhung der Temperatur bewirkt wird, um so weiter wird der Innenkanal. Der Kohlenstoff wird darauf aus dem Faden in beliebiger bekannter Weise entfernt, doch können die Fäden auch in diesem Zustande mit Vorteil als Leuchtkörper verwandt werden.

Kl. 21f. Nr. 193920 vom 12/9. 1905. [18/12. 1907].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von dünnen Fäden für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen.* Das Verf. bezweckt die Herst. von Metallfäden für ökonomisch brennende, elektrische Glühlampen, die für höhere Spannungen und geringere Leuchtkraft bestimmt sind (z. B. 110 Volt 10 Kerzen), und bei denen der Fadendurchmesser nur einige tausendstel Millimeter betragen darf. Solche dünnen Fäden wie die dicken durch Pressen aus Düsen herzustellen, ist wegen der großen Schwierigkeiten, die die Herst. der dazu erforderlichen Düsen von etwa 0,005—0,008 mm Durchmesser bereitet, nicht angängig; das neue Verf. vermeidet dies dadurch, daß man die betreffenden Metalle, ihre Oxyde oder Sulfide mit leicht reduzierbaren, bei verhältnismäßig niederer Temperatur flüchtigen Metalloxyden, Sulfiden oder den Metallen selbst (z. B. Zink, Cadmium etc.) mit geeigneten Bindemitteln zu Fäden verarbeitet, diese dann mittels des elektrischen Stromes glüht, wobei sich die Zusätze, einen reinen Metallfaden von geringem Querschnitt zurücklassend, verflüchtigen. So verjüngen sich hierbei Fäden von 0,1 mm auf etwa 0,01 mm Durchmesser. Der Chemismus des Verf. wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$W + ZnO + C = WZn + CO; \qquad WZn = W + Zn;$$
$$MoO_2 + Zn + C = MoZn + CO_2; \qquad MoZn = Mo + Zn;$$
$$WO_2 + 2CdO + 2C = WCd_2 + 2CO_2; \qquad WCd_2 = W + Cd.$$

Kl. 23e. Nr. 191900 vom 25/8. 1906. [27/12. 1907].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung flüssiger, aktiven Schwefel enthaltender Seife.* Eine ebenfalls zur Verhütung von *Blei-* und *anderen Metallvergiftungen* u. zur Behandlung von *Hautkrankheiten* zu verwendende fl. *Schwefelseife* (vergl. Pat. 189873, S. 84) wird nun durch Einleiten von *Schwefelwasserstoffgas* in *flüssige Seife* bis zur Sättigung erhalten.

Kl. 26a. Nr. 191026 vom 1/8. 1905. [6/11. 1907].

Herbert Samuel Elworthy, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases durch Überleiten von Kohlenoxyden und Wasserstoff in der Wärme über katalysierende Metalle.* Zur Erzeugung eines hauptsächlich aus *Methan* bestehenden *Gases* durch an sich bekanntes Überleiten eines Gemisches von Kohlenoxyden u. Wasserstoff in der Wärme über katalysierende Metalle (Nickel oder dergleichen) soll nun das dazu erforderliche Gemenge von Kohlenoxyden u. Wasserstoff in an sich ebenfalls bekannter Weise durch Erhitzen eines Gemenges von Wassergas u. Wasserdampf unter Reduktion von W. zu Wasserstoff und unter Oxydation von Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd u. gegebenenfalls durch Ausscheiden des Kohlendioxyds gewonnen werden.

Kl. 26b. Nr. 193667 vom 16/1. 1906. [28/12. 1907].

Robert Haid, Karlsruhe, Baden, *Acetylenapparat nach dem Döbereinerschen Prinzip.* Bei diesem nach dem DÖBEREINERschen Prinzip gebauten, im wesentlichen aus einem Wasserbehälter und einer in denselben eingebauten, den durchlochten Carbidbehälter aufnehmenden Glocke bestehenden App. ist die Glocke und der äußere Wasserbehälter oben abgeschlossen, während die hierdurch gebildeten Gasräume durch eine mittels eines Ventils nach Bedarf einstellbare Leitung in Verb. gesetzt werden können, so daß es möglich ist, die Gasentw. unter beliebig hohem Druck vor sich gehen zu lassen und dem äußeren Behälter Acetylengas von einem den hydrostatischen übersteigenden Druck zu entnehmen.

Kl. 26d. Nr. 191403 vom 26/2. 1907. [9/11. 1907].

Allgemeine Calciumcarbid-Genossenschaft m. b. H., u. **A. Schmid**, Gurtnellen, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung einer festen, hochporösen Reinigungsmasse für Acetylengas.* Zur Erzielung dieser *Reinigungsmasse* wird *Chlorkalk* u. *Ätzkalk* mit einer wss. Lsg. von *Wasserglas* zu einem Brei verrührt, dieser mit *Calciumcarbidstaub* gut gemischt und die erhaltene poröse M. im Luftstrom getrocknet. Infolge der bei dem Zusammenbringen der Bestandteile bewirkten Acetylenentw. wird das Ganze zu einer hochporösen, weichen, grauen M. aufgebläht, die nach dem Trocknen schneeweiß, hart und feinporös ist und sowohl den *Phosphorwasserstoff* als auch den *Schwefelwasserstoff des Acetylens* festhält und letzteres selbst trocknet. Werden bei der Bereitung der M. die Bestandteile gut gemischt u. richtige Mengenverhältnisse angewendet, so ist dabei die B. eines *explosiven Chloracetylengemisches* ausgeschlossen.

Kl. 26d. Nr. 192533 vom 15/12. 1905. [29/11. 1907].

Walther Feld, Zehlendorf, *Verfahren zur Auswaschung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter Wiedergewinnung des Waschmittels.* Während bei der trocknen Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen eine Regeneration der Eisenoxydmasse nur angängig ist, bis letztere etwa 30—50% freien Schwefel aufgenommen hat, gelingt es nun mit dem neuen nassem Verf. das Wasch-, bezw. Fällmittel dauernd wieder zu gewinnen. Dies wird nun dadurch erreicht, daß man die Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase mit Suspensionen oder Lsgg. der basischen

Verbb. solcher Metalle behandelt, welche wie z. B. *Manganverbb.* — und diese kommen in erster Linie in Betracht — unl. Schwefelverbb. geben u. deren Oxyde, Hydroxyde, Carbonate oder Sulfide beim Kochen mit *Ammoniaksalzen*, Ammoniak allein, bezw. zusammen mit Kohlensäure, bezw. zusammen mit Schwefelwasserstoff auszutreiben vermögen, worauf man die ausgefüllten Schwefelmetalle mit *Ammoniaksalz*lösungen erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff und Ammoniak ausgetrieben und die ursprüngliche Metallverb. — das Fällmittel — wieder gewonnen wird. Um die Rkk. zu steigern, setzt man den als Waschmittel benutzten Lagg. von Salzen der vorstehend genannten Metalle (Mangan) als Fällmittel dieser Metalle dienende Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate des Ammoniaks oder der Alkalien, der Erdalkalien oder der Magnesia zu und regeneriert aus den entstandenen, Sulfid oder Schwefel enthaltenden Fll. die Metallsalze durch Kochen mit Ammoniaksalzlagg. Enthält das zu reinigende Gas neben Schwefelwasserstoff noch Ammoniak in genügenden Mengen, so wird dieses als alkalisches Fällmittel des Mangans benutzt u. ein besonderer Zusatz von Alkalien (Ammoniak) etc. unterbleibt. Benutzt man zur Abscheidung des Schwefelwasserstoffs solche Metalle, deren Sulfide, wie Eisensulfid, nicht durch Ammoniaksalze zersetzt werden, deren Oxyde, Hydrate oder Carbonate aber Ammoniak aus seinen Salzen beim Kochen auszuscheiden vermögen, so unterwirft man die ausgeschiedenen Metallsulfide einer teilweisen Oxydation, was am einfachsten durch Einleiten von Luft in die Waschflüssigkeit, entweder vor oder gleichzeitig mit oder nach dem Waschen des schwefelwasserstoffhaltigen Gases, geschehen kann, wodurch die Sulfide zersetzt, freier Schwefel ausgeschieden u. diejenigen Oxyde, Hydroxyde der betreffenden Metalle entstehen, welche Ammoniaksalze zersetzen, worauf man diese mit sd. Ammoniaksalzlegg. behandelt, um die Metallverbb. vom ausgeschiedenen Schwefel zu trennen und wieder zu gewinnen. Wie ersichtlich, gestattet das nasse Reinigungsverfahren mittels der genannten basischen Metallverb. u. Ammoniaksalzen mannigfache Ausführungen, je nach der Art der angewandten Metallverb. und der zu reinigenden Gase u. des zu erzielenden Schwefelprod., weshalb noch besonders auf die Patentschrift verwiesen wird.

Kl. 26*d*. Nr. 192534 vom 25/1. 1906. [29/11. 1907].

Joseph Tschernjac, London, *Verfahren zur Gewinnung konzentrierter Rhodansalzlösungen aus Leuchtgas.* Um die bekannte Gewinnung von Rhodancalcium aus rohem Leuchtgas dadurch, daß man letzteres nach Kühlung und Entfernung des Teeres, mit einer Mischung von Kalk und Schwefel in Berührung bringt, fruchtbarer zu gestalten, wird nun rohes, vom *Ammoniak befreites*, aber noch *schwefelwasserstoffhaltiges Leuchtgas* mit einer wss. Mischung von *Schwefel* und einer zu vollständigen Ausnutzung desselben gerade genügenden Menge *Kalk* in Berührung gebracht; von letzterem hat man etwa 2 Drittel mehr zu nehmen, als das Verhältnis $2S + CaO$ verlangt. Man leitet das Leuchtgas so lange durch die wss. Mischung bis zum Verschwinden des freien oder als Polysulfid gelösten Schwefels, was daran erkannt wird, daß die bis dahin durch Schwefeleisen schwarzgrün gefärbte Mischung ins graugelbe umschlägt (Übergang des Schwefeleisens in Ferrocyanid). Sollen gleich andere *Rhodanate* gewonnen werden, so setzt man dem Kalk die geeigneten Salze, z. B. *Natriumsulfat*, zu.

Kl. 30*h*. Nr. 191752 vom 11/7. 1906. [12/11. 1907.]

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Antistreptokokkenserums.* Zur Herst. eines Antistreptokokkenserums sendet man auf defibriniertem Menschenblut gezüchtete Kulturen virulenter *Streptokokken* mehrere Male durch Tiere (*Tierpassagen*, *Passagekulturen*), züchtet

sie auf Nährbouillon weiter und behandelt dann in üblicher Weise mit diesen virulenten Kulturen größere Tiere (Pferde) zwecks Serumgewinnung.

Kl. 30h. Nr. 193199 vom 8/11. 1903. [16/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 154548 vom 26/6. 1902; vgl. C. **1904**. II. 1180).

Rudolf Reiß, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung leicht resorbierbarer Salbenseifen mit Seifen zersetzenden Arzneimitteln.* Weit gleichmäßigere Prodd. als nach dem Verf. des Hauptpat. und des Pat. 157385 (vgl. C. **1905**. I. 576) werden nun erhalten, wenn Gemenge aus *Vaseline*, *Paraffin* oder ähnlichen *hochsiedenden KW-stoffen* und *Fettsäuren* mittels zur Absättigung der SS. nicht ausreichenden Mengen von Alkalilauge verseift werden, das Ganze dann durch Erhitzen völlig entwässert und darauf in geeigneter Weise mit dem medikamentösen Stoff (*Salicylsäure*, leicht zerfallende Ester) versetzt wird. Infolge ihres Gehaltes an sauren Seifen übertreffen die neuen Salbenseifen die bisherigen an Wirksamkeit.

Kl. 30i. Nr. 192804 vom 8/4. 1906. [26/11. 1907].

Zieger & Wiegand, Leipzig-Volkmarsdorf, *Verfahren zur Herstellung formaldehydhaltiger Gummilösungen.* Die bisher schwierig herzustellenden, bei Operationen als Isoliermittel angewendeten formaldehydhaltigen Gummilösungen werden nun, ohne daß ein Ausfällen des Gummis eintritt, in beliebiger Konzentration erhalten, wenn der Formaldehyd der betreffenden Gummilösung durch Vermittlung einer Fl., welche einerseits *Formaldehyd* löst, andererseits mit der Gummilösung gemischt werden kann, ohne den *gelösten Gummi* auszufällen, einverleibt wird. Solche Vermittlerflüssigkeiten sind insbesondere *Äther*, *Chloroform*, *Schwefelkohlenstoff*, *Kohlenstofftetrachlorid*. So kann man den Ä. der Gummilsg. zusetzen u. nur so viel Formaldehyd einleiten, wie dem Äthergehalt entspricht, ohne daß Gummi ausgefällt wird, oder man schüttelt eine wss. Formaldehydlösung mit Ä. aus, wodurch man leicht eine 3—4%ig. *Formaldehydätherlösung* erhält und diese der Gummilösung zusetzt.

Kl. 39b. Nr. 191125 vom 16/12. 1902. [8/11. 1907].

Eberit-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer in neutralen, sauren oder alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen plastischen Masse aus Casein durch Behandlung mit Säuren.* Diese insbesondere zur Herst massiver Körper dienende plastische M. aus Casein wird dadurch erhalten, daß man dem von Milchzucker vollständig durch Waschen befreiten *Casein* eine geeignete S., z. B. konz. Salzsäure, in so geringer Menge zusetzt, daß das darauf in der Wärme geschmolzene und in eine Form gegossene Prod. beim Erkalten in der umhüllenden Form zu einer vollständig homogenen Gallerte erstarrt, die in bekannter Weise durch nachträgliches Behandeln mit fl. oder dampfförmigem *Formaldehyd*, oder dadurch, daß man der noch fl. M. Formaldehyd zusetzt, gehärtet und danach getrocknet wird.

Kl. 39b. Nr. 191454 vom 23/8. 1906. [18/11. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 178133 vom 11/3. 1906; C. **1907**. I. 143.)

C. Claeszen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von hartgummi- und kautschukähnlichen Massen.* Bei weiterer Bearbeitung des Hauptpatentverf. hat sich ergeben, daß, wenn man auf 50 Gewichtsteile *Kollodiumwolle* mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln, 50 Gewichtsteile der *tetrasubstituierten Harnstoffe* nimmt, man *hartgummi-*, bezw. *kautschukähnliche Massen* erhält. An Stelle der im Hauptpat. genannten tetrasubstituierten Harnstoffe können auch die durch *Chlor substituierten Derivate* oder auch *Thioharnstoffe* verwendet werden.

Kl. 39b. Nr. 191736 vom 26/4. 1906. [2/12. 1907].

Rocca, Tassy & de Roux, Marseille, *Verfahren zur Gewinnung eines gummiartigen Stoffes aus Ölen oder Fetten der Karitiarten und der Butterbaumnüsse.* Zur Gewinnung des gummiartigen Stoffes aus der der Guttapercha gleichwertigen *Karitiart* und den *Butterbaumnüssen* (*Shea nut*) läßt man auf das Öl oder den Fettkörper eine starke Mineralsäure, wie Schwefelsäure von 63° Bé., Salzsäure oder Phosphorsäure längere Zeit bei etwa 50° einwirken, trennt den sich zu Boden setzenden koagulierten Milchsaft, z. B. durch Dekantieren, von dem überstehenden Öl und befreit ihn von eingeschlossenen Öl- oder Fettresten durch Waschen mit h. W. und gegebenenfalls mit einem Fettlösungsmittel.

Kl. 39b. Nr. 193224 vom 22/12. 1905. [17/12. 1907].

Rheinische Gummiwerke, société anonyme, Antwerpen, *Verfahren zum Extrahieren von Rohkautschuk.* Das wesentliche Merkmal dieses Verf. besteht darin, daß der *Kautschuk* in der Form *ausgewalzter Felle* der Extraktion unterworfen wird, und daß diese Felle während der ganzen Extraktionsdauer in dieser flachen Lage festgehalten werden, sich also nicht zusammenrollen oder nicht zusammenkleben können, so daß das Extraktionsmittel für die Harze und Öle dauernd freien Zutritt zum Kautschuk hat. Dies kann in verschiedener Weise bewirkt werden. Als Lösungsmittel wird vorteilhaft ein *Gemisch von Alkohol und Aceton* bei etwa 60°, also unterhalb des Kp., benutzt, und es wird des öfteren ein frisches Gemisch auf dieselben Felle aufgegeben, um Schädigungen des Kautschuks zu vermeiden. Auch kann man, um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen, eine Reihe von Extraktionsapp. zu einer Batterie vereinigen.

Kl. 39b. Nr. 193295 vom 9/8. 1904. [28/12. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der amer. Patentanm. vom 26/5. 1904 gewährt.)

Raymond Beach Price, Chicago, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen durch Behandlung mit alkalischen Lösungen.* Zwecks Regenerierung (*Entschwefelung*) der Kautschukabfälle werden die zerkleinerten Abfälle mit einer bei gewöhnlicher Temperatur annähernd gesättigten oder übersättigten *Alkalilösung*, deren Kp. oberhalb des F. des Schwefels liegt, im wesentlichen unter Ausschluß von Druck, bei hoher, dem Kp. der betr. alkalischen Lsg. naheliegenden Temperatur digeriert.

Kl. 39b. Nr. 193323 vom 2/6. 1906. [13/12. 1907].

William Adolph Könemann, Chicago, *Verfahren zur Aufarbeitung von Kautschukabfällen.* Bei der üblichen Säurebehandlung bei Aufarbeitung (*Regenerierung*) von Kautschukabfällen werden dieselben zu ihrem Nachteil ihrer harzigen und öligen Bestandteile beraubt; um dies zu vermeiden, findet nun die Einw. der sauren Reagenzien, wie Mineralsäuren, in Gemeinschaft mit Alkalichloriden oder Calciumchlorid, bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen (*KW.-stoffe*) wie *Teer*, *Pech*, *Harz*, *Balsame* u. dgl. in der Wärme statt.

Kl. 40b. Nr. 192735 vom 16/9. 1906. [3/12. 1907].

Fritz Dannert, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Legierungen von Kupfer und Eisen.* Man hat bereits versucht, die sich nur in geringen Prozentsätzen legierenden Metalle Kupfer u. Eisen durch Beigabe eines dritten Metalls (Nickel, Blei), eines sogenannten Mittlers, in größeren Mengen zu legieren; um dies nun in sicherer Weise zu erreichen, soll dem heruntergeschmolzenen Fluß aus *Kupfer* und *Eisen* (40—60 : 60—40) *Aluminium* (8—20%) zugetzt werden, wodurch eine homogene

Legierung von hoher Feinkörnigkeit und hoher Druck- und Zugfestigkeit erzielt wird.

Kl. 40c. Nr. 191566 vom 9/1. 1907. [15/11. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 189643 vom 10/12. 1905; vgl. C. **1907**. II. 1874.)

Lucien Juman, Paris, *Ausführung des Verfahrens der elektrolytischen Kupfergewinnung gemäß Pat. 189643.* Beim Arbeiten mit kons. Lgg. u. geringer Stromstärke und ohne Diaphragma gemäß dem Verf. des Hauptpat. entstehen Energieverluste, indem sich Kupfer in der ammoniakalischen Cuprilsg. unter B. von Cuprolsg. l., die unter Rückbildung des Oxyds Sauerstoff aufnimmt: $Cu + Cu(OH)_2 = Cu_2(OH)_2$ u. $Cu_2(OH)_2 + O + H_2O = 2Cu(OH)_2$. Diese lokalen Wirkungen sollen nun dadurch vermieden werden, daß man die Lsg. von vornherein unter Verwendung von *Ammoniumcarbonat* herstellt, oder in die Lsg. vor oder während der Elektrolyse *Kohlensäure* einleitet; das letztere hat noch den Vorteil, daß durch das Einleiten der Kohlensäure der Elektrolyt in Bewegung versetzt wird.

Kl. 40c. Nr. 192354 vom 4/9. 1906. [2/12. 1907].

Frederick Titcomb Snyder, Oak Park (Ill., V. St. A.), *Elektrischer Ofen zur Verarbeitung oxydischer Zinkerze.* Bei diesem Ofen ist in bekannter Weise unmittelbar an die Schmelzkammer eine Kondensationskammer angeschlossen. Über beide erstreckt sich nun aber eine Vorwärmekammer, aus der die Beschickung in die Schmelzkammer gelangt, und in welche Abzüge aus der Kondensationskammer für die entweichenden Gase münden. Infolgedessen wird sowohl der Kondensationskammer, als auch der Vorwärmkammer durch die Wände der Schmelzkammer hindurch Wärme zugeführt. Weiter können die von der Kondensationskammer in die Vorwärmkammer entweichenden Gase in letzterer verbrannt werden, wodurch nicht nur eine neue Wärmequelle entsteht, sondern obendrein verbrennen etwaige in den Gasen enthaltene metallische Zinkdämpfe zu Oxyd, das sich auf der Beschickung in der Vorwärmkammer ablagert. Infolgedessen gehen die Zinkdämpfe nicht verloren, sondern werden zusammen mit der Beschickung wiederum in die Schmelzkammer eingeführt.

Kl. 40c. Nr. 192575 vom 23/11. 1906. [22/11. 1907].

Ludwig Grüter, Völklingen, Saar., *Verfahren zur Gewinnung oder zum Einschmelzen leicht verdampfender Metalle unter Druck.* Um nun jede Verdampfung bei diesem an sich schon in verschiedenster Weise versuchten Verf. der Schmelzung unter Druck zu vermeiden, wird der zur Erhitzung dienende elektrische Ofen, und zwar ein *Transformator- (Kjellin-) Ofen,* ganz in einen dicht schließenden Behälter eingesetzt und letzterer für die Schmelzoperation selbst mit einem komprimierten, für den Prozeß indifferenten Gase, z. B. Kohlenoxyd, gefüllt.

Kl. 42r. Nr. 191523 vom 7/4. 1906. [14/11. 1907].

Franz Hampl, Elbe-Teinitz, Böhmen, *Flüssigkeitswäge- und Meßapparat, bestehend aus einem mit Flüssigkeit gefüllten Gefäß, in welchem ein zur Aufnahme der zu wägenden und zu messenden Flüssigkeit dienendes zweites Gefäß schwimmt.* Diese Vorrichtung (*Flüssigkeitswage*) soll in großen Fabrikbetrieben, Zuckerfabriken, Bierbrauereien, Spiritusbrennereien zum Abwägen und Abmessen gewaltiger Quantitäten von Fll. dienen. Die Bestimmung des Gewichts der in das innere zweite Gefäß mittels eines Heberrohres einzubringenden Fl. erfolgt mittels der Skala eines mit dem äußeren Gefäß kommunizierenden Standrohres, während das Volumen dieser Flüssigkeitsmenge auf der Skala eines zweiten Standrohres angezeigt wird, das mit dem Schwimmerinhalt in Verb. steht. Hierdurch kann bei Fll. von wech-

selnder Dichte durch gleichzeitiges Ablesen des Gewichts und des Volumens ihre Dichte bestimmt werden.

Kl. 42h. Nr. 191738 vom 5/4. 1906. [19/11. 1907].

Jan Szczepanik, Tarnow, Galizien, *Colorimeter, bei dem eine gefärbte Flüssigkeitssäule mit veränderlicher Höhe als Vergleichsobjekt dient.* Dieses *Kolorimeter* ist dadurch gekennzeichnet, daß in voneinander getrennten Behältern Grundfarben (z. B. Fll., deren Farben die Grundfarben rot, gelb u. blau oder orange, grün und violett sind) übereinander derart eingeschlossen sind, daß man durch relative Verschiebung der Behälter oder deren Inhalt zueinander jede beliebige, durch äußere sichtbare Zeichen erkennbare und in Zahlen auszudrückende, als Vergleichsobjekt dienende Farbenmischung erzielen kann.

Kl. 42l. Nr. 192439 vom 31/7. 1906. [5/12. 1907].

L. & C. Steinmüller, Gummersbach, *Verfahren zur selbsttätigen chemischen Untersuchung.* Diese von subjektiven Fehlerquellen freie, selbsttätige chemische Untersuchung wird in der Weise bewirkt, daß auf oder durch die zu untersuchende Substanz Lichtstrahlen geleitet werden, welche auf einen für diese Strahlen empfindlichen Körper (z. B. *Selen*) fallen, dessen elektrischer Leitungswiderstand je nach der Stärke der Strahlung geändert wird, so daß beim Auftreten von Rkk. oder Trübungen des zu untersuchenden Körpers Stromschwankungen hervorgerufen werden, welche den jeweiligen Untersuchungsbefund selbsttätig registrieren bezw. bei chemischen Prozessen den Chemikalienzusatz selbsttätig regeln (z. B. bei der *Speisewasserreinigung*, vgl. weiter unten Pat. 192467 u. Pat. 192468).

Kl. 42l. Nr. 192547 vom 24/2. 1907. [5/12. 1907].

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Filiale München, München, *Verfahren zur Feststellung der jeweiligen Zusammensetzung eines siedenden Flüssigkeitsgemisches.* Das Verf. geht davon aus, daß bei gegebenem Druck (z. B. unter Atmosphärendruck) jede Zusammensetzung eines sd. Flüssigkeitsgemisches eine bestimmte Sättigungstemperatur und umgekehrt bei gegebener Temperatur ein bestimmter Sättigungsdruck angehört. Wird in das sd. Flüssigkeitsgemisch nun ein Gefäß eingesetzt, in welchem sich eine gewisse Menge desselben Flüssigkeitsgemisches von bekannter Zusammensetzung befindet, so wird im Beharrungszustand die Temperatur der Flüssigkeitsgemische innerhalb und außerhalb des Gefäßes dieselbe sein und demnach nur dann Gleichheit des Sättigungsdruckes bestehen, wenn auch die Zusammensetzung des Gemisches innerhalb und außerhalb des Gefäßes gleich ist. Für jede andere Zusammensetzung wird eine bestimmte Differenz zwischen den Sättigungsdrucken bestehen, welche als Maß für die jeweilige Zusammensetzung der außerhalb des Gefäßes sd. Fl. dienen kann. Es wird also möglich sein: 1. an einem entsprechend eingebauten Manometer in jedem Augenblick die Zusammensetzung der sd. Fl. abzulesen, 2. durch ein regristrierendes Manometer Veränderungen in der Zusammensetzung des sd. Flüssigkeitsgemisches aufzeichnen zu lassen und 3. die Überschreitung gewisser Grenzen der Druckdifferenz, bezw. der Zusammensetzung durch Alarmsignale anzuzeigen.

Kl. 42l. Nr. 192578 vom 16/3. 1907. [6/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179774 vom 10/11. 1905; vgl. C. **1907**. I. 1474.)

Ulrich von Reden, Fransburg b. Gehrden b. Hannover, *Schwingende Quecksilberpumpe.* Die Verbesserungen bezwecken, Glasrohrbrüche infolge der schaukelnden Bewegung des Quecksilbers möglichst zu vermeiden.

Kl. 48d. Nr. 193643 vom 5/9. 1906. [27/12. 1907].

Charles Simpson Aitken Tatlock, Glasgow, *Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges von Eisenoxyduloxyd auf Eisen und Stahl.* Der bekannte Eisenoxyduloxydschutzüberzug auf Eisen oder Stahl soll nun dadurch erzeugt werden, daß die Eisen- oder Stahlgegenstände in ein Bad aus *geschmolzenem Natrium- oder Kaliumnitrat* oder aus beiden gelegt und in ihm während einer je nach der Natur des Gegenstandes und der gewünschten Dicke des Überzuges sich richtenden Zeitdauer behandelt werden. Das Verf. kann jedoch auch in der Weise ausgeführt werden, daß die Gegenstände nach ihrer Erwärmung bis zu einer etwas höher als die Schmelztemperatur der Nitrate liegenden Temperatur mit den Nitraten besprengt werden.

Kl. 53e. Nr. 192767 vom 27/5. 1906. [7/12. 1907].

M. Gerber's Co. m. b. H., Leipzig, *Verfahren zur Fettbestimmung in Milch und Molkereiprodukten.* Als fettlösende Mittel an Stelle der bisher gebräuchlichen Alkohole der Fettreihe z. B. Amyl- und Isobutylalkohol sollen nun die *Ketone*, z. B. *Methyläthylketon*, für sich oder in Mischung mit *Alkoholen der Fettreihe* z. B. *Amylalkohol*, *Butylalkohol* oder *Methylakohol* verwendet werden.

Kl. 53i. Nr. 192840 vom 22/7. 1906. [29/11. 1907].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin, *Verfahren zur Herstellung verdaulicher Albumosen und Peptone.* Zur Gewinnung verdaulicher Albumosen u. Peptone aus *Hörnern*, *Hufen*, *Nägeln*, *Federn*, *Haaren*, *Klauen*, *Schwammabfälle* und ähnlichen *keratinhaltigen Prodd.* werden diese Stoffe der Einw. 50 bis 60%ig. *Schwefelsäure* bei etwa 60° ca. eine halbe Stunde lang ausgesetzt.

Kl. 55b. Nr. 192690 vom 11/2. 1905. [26/11. 1907].

Gocher Ölmühle Gebr. van den Bosch, Goch, Rhld., *Verfahren zur Gewinnung eines Zellstoffersatzes.* Zur Gewinnung dieses Zellstoffersatzes werden *Baumwollsamenschalen* mit *Alkalilauge* gekocht und darauf bei gewöhnlicher Temperatur oder unter geringer Erwärmung erst mit einer *Permanganatlösung*, dann in einem *Schwefligsäurebade* und endlich in einem *wirksames Chlor* enthaltenden *Bade* behandelt. Auch können die Schalen nach der Behandlung mit sd. Alkalilauge nur einer abwechselnden Behandlung mit *Chlorbädern* verschiedener Stärke unterworfen werden.

Kl. 55c. Nr. 191766 vom 29/6. 1905. [25/11. 1907].

Albert Gagedois, Don b. Lille, Frankr., *Verfahren zum Bleichen von Papierstoff mit Superoxyden.* Die Bleichung von Papierstoff mittels etwa 80° h. *Alkalisuperoxydlsgg.* wird nun unter Zusatz von *Alkalisilicat* ausgeführt, wodurch die Teilchen des Zeuges eine Schutzhülle erhalten, welche sie gegen eine allzuheftige Oxydation schützt.

Kl. 57b. Nr. 191326 vom 6/9. 1906. [15/11. 1907].

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Herstellung von photographischen Acetylcellulose-Emulsionen.* Die bereits zur Herst. *photographischer Emulsionen* verwendeten *Celluloseessigsäureester* sollen nun nur mit gutem Erfolg in *essigsaurer Lsg.* zur Verwendung kommen.

Kl. 57b. Nr. 192741 vom 3/4. 1906. [10/12. 1907].

Franz Menter, Wien, *Photographische Entwicklerlösung.* Dieser Entwickler ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an *Amiden der Mono-, Di- oder Trioxybenzoe*

säuren oder ihrer *Monohalogensubstitutionsprodd.* Besonders ist das *Gallamid* geeignet, welches in *Kaliummetabisulfitlösung* aufgeschlämmt und durch Zusatz von Kaliumhydroxyd in Lsg. gebracht wird.

Kl. 75c. Nr. 191710 vom 8/3. 1907. [15/11. 1907].

Gustav Adolf Bauer, Erlangen, *Verfahren zum Vergolden oder Versilbern von Oberflächen.* Zum Vergolden oder Versilbern von Oberflächen wird nun das aus seinen *kolloidalen Lsgg.* gefällte Edelmetall unmittelbar auf die zu überziehenden Flächen aufgetragen und dann in bekannter Weise glänzend gemacht.

Kl. 75c. Nr. 192560 vom 28/10. 1906. [30/11. 1907].

Fritz Langer, Duisburg-Meiderich, *Verfahren, nichtmetallische Körper ohne Anwendung eines von außen zugeführten elektrischen Stromes mit einem aus Zinn, Zink u. Quecksilber bestehenden Metallüberzug in der Weise zu versehen, daß Zinnpulver auf die klebrig gemachte Oberfläche aufgetragen wird.* Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die in der bekannten Weise mit dem *Zinnüberzug* versehene Fläche zunächst bis zur Entstehung des Metallglanzes mit einem Pistill überrieben wird. Auf diese geglättete Fläche wird pulverisiertes Quecksilberchlorid mit W. mittels Bürste reichlich so lange verrieben, bis die ganze Fläche einen zusammenhängenden, weichen, fettartigen Glanz angenommen hat. Darauf setzt man ein Gemisch von Weinstein und Zinkpulver zu, welchem man ebenfalls während des Verreibens allmählich eine etwas Weinstein enthaltende, kons. Zinnchlorürlsg. so lange zugibt, bis der Überzug sich fest anfühlt. Dieses *Amalgamieren und Versinnen* kann zur Verstärkung wiederholt werden.

Kl. 76a. Nr. 193258 vom 3/12. 1905. [23/12. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der französ. Anm. vom 13/12. 1904 gewährt.)

Joseph Marie Baudot, Tourcoing (Nord-Frankr.), *Verfahren und Vorrichtung zum Entschweißen von Rohwolle im alkalischen Bade mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Zum Alkalischmachen wird bei diesem an sich bekannten *elektrischen Entschweißungsverfahren* das in der Rohwolle selbst enthaltene Alkali in der Weise benutzt, daß man das erste Ansetzen des elektrolytischen Bades nur mit reinem Wasser bewirkt. Bei der zur Ausführung dieses Verf. dienenden Vorrichtung wird die zu entschweißende Wolle mittels eines als Elektrode dienenden, perforierten, endlosen, wandernden Metallbandes und eines darübergeführten, als Diaphragma dienenden Gewebes durch das Bad hindurchgeführt.

Kl. 78b. Nr. 192028 vom 15/11. 1906. [23/11. 1907].

Società anonima fabriche riunite di flammiferi, Mailand, *Verfahren zur Herstellung einer Zündmasse für an beliebiger Reibfläche entzündliche, hygienische Streichhölzer.* Diese neue Zündmasse wird hergestellt, indem man *festen Phosphorwasserstoff*, H_2P_4, mit oxydierenden Stoffen, Klebstoffen und indifferenten Stoffen vermischt.

Kl. 80b. Nr. 191380 vom 27/6. 1906. [8/11. 1907.]

W. Schleuning, Gr. Lichterfelde-W., *Verfahren zur Herstellung abbindefähiger Massen aus Wasserglas und Hochofenschlacke.* Bisher hat man aus Hochofenschlacke u. Wasserglas nur *Langsambinder* erzeugt; um nun auch schnell abbindende MM. aus denselben Stoffen zu erhalten, wird an der Luft zerfallene, hochkalkige Schlacke (*Hüttenmehl*) in Gemeinschaft mit *Wasserglas* benutzt.

Schluß der Redaktion: den 3. Februar 1908.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

8. Februar 1908.

12h. M. 30633. **Gasreaktionen**, Vorrichtung zur Ausführung von — in der Hochspannungsflamme. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Geisenkirchen. 14/1. 1907.

12i. J. 9618. **Wasserstoff**, Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von — durch Einwirkenlassen von Wasser auf Calciumhydrid oder andere sich ähnlich wie dieses gegen Wasser verhaltende Stoffe. Dr. George François Jaubert, Paris. 31/12. 1906.

12q. S. 22687. **p-Aminophenol**, Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der schwefligen Säure mit —, Monomethyl-p-aminophenol oder p-Phenylendiamin. Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière & ses Fils, Lyon, Frankr. 17/4. 1906.

12q. R. 24628. **Hydrazin**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 192783. Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh. 6/6. 1907.

22e. F. 23216. **Thioindigoreihe**, Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der — bzw. deren Leukokörpern. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 20/8. 1907.

22f. W. 27757. **Farblacke**, Verfahren zur Herstellung von —. Friedrich Max Winter, Fährbrücke 1. S. 18/5. 1907.

23b. C. 15428. **Plastische Massen**, Verfahren zur Herstellung — aus trockenen fetten Ölen, besonders Leinöl. Chemische Fabrik Liegnitz Meusel & Co., Liegnitz. 23/2. 1907.

42i. D. 16990. **Kalorimeter**. Henry Latham Doherty, Madison, V. St. A. 18/4. 1906.

42i. H. 41412. **Luft und Gase**, Verfahren zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts von — unter dem Kispunkt mit Hilfe von Psychrometern oder Hygrometern. Dr. Carl Heinel, Friedenau bei Berlin. 10/8. 1907.

42k. H. 41274. **Vakuummesser**, welcher auf der verschiedenen Wärmeableitung durch Gase bei verschiedenen Drucken beruht. Fa. W. C. Heraeus, Hanau. 25/7. 1907.

53i. S. 24219. **Casein**, Verfahren zur Abscheidung von — aus Magermilch unter gleichzeitiger Gewinnung von haltbarer Molke. Dr. Emilio Soucini, Mailand, und Società di Esportazione Polenghi-Lombardo, Codogno, Italien. 27/2. 1907.

57b. S. 25171. **Photographische Platten**, Verfahren zur Herstellung lichthoffreier —. Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière & ses Fils, Lyon. 28/8. 1907.

89e. R. 23722. **Rübenrohsäfte**, Verfahren zur Gewinnung von — durch Diffusion, bei welchem das Abziehen und Einmaischen gleichzeitig ausgeführt wird. Carl Renner, Breslau. 13/12. 1906.

89d. G. 24867. **Zuckerfabrikation**, Verfahren zur Verkochung von Lösungen auf Kristall unter Luftleere, insbesondere für die —. Apollo Geiger, München. 6/5. 1907.

6. Februar 1908.

10b. S. 23380. **Anheiz- oder Brennstoff**, Verfahren zur Herstellung künstlichen — aus Holz und Mineralölen, deren Rückständen oder einem Gemisch der beiden letzteren. Wacław Suchowiak, Essen, Ruhr. 15/9. 1906.

Klasse:

12o. C. 16082. **Trichloräthylen**, Verfahren zur Darstellung von — aus symmetrischem Tetrachloräthan; Zus. z. Pat. 171900. Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg. 27/9. 1907.

12o. K. 30151. **3-Oxy-(1)thionaphtencarbonsäure** und **3-Oxy-(1)-thionaphten**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 192075. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 9/8. 1905.

12o. K. 35057. **3-Oxy-(1)-thionaphten-2-carbonsäure**, Verfahren zur Darstellung der —; Zus. z. Anm. K. 30554. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 17/1. 1906.

12q. E. 11838. **Oxyaminosäureester**, Verfahren zur Darstellung von —. Les Etablissements Poulenc Frères, Chemische Fabrik u. Ernest Fourneau, Paris. 6/7. 1906.

17g. H. 40096. **Gase**, Verfahren und Vorrichtung zur Tiefkühlung und Verflüssigung von —. Gotthold Hildebrandt, Berlin. 1/8. 1907.

17g. M. 29318. **Gasverflüssigungsverfahren**, Kühlverfahren bez. —. Rudolf Mewes, Berlin. 5/8. 1906.

21b. L. 24610. **Sammler**, Verfahren zur Erhöhung der Kapazität elektrischer — durch Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen unter Verwendung der Sammlerplatten als Elektroden. Carl Luckow, Cöln. 18/7. 1907.

22b. B. 46133. **Farbstoffe der Benzanthronreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/4. 1907.

22c. F. 23519. **Gallocyaninfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21/5. 1907.

40c. P. 19082. **Erze**, Verfahren und Einrichtung zur Reduktion oxydischer — o. dgl. mit kohlenstoffhaltigen Gasen unter Zuhilfenahme der elektrischen Erhitzung und mit getrennter Zuführung von Erz und Kohle. Dr. Albert Johan Petersson, Alby, Schwed. 25/10. 1906.

10. Februar 1908.

1a. P. 18739. **Graphit**, Verfahren zur Aufbereitung blättrigen —. Dr. Heinrich Putz, Passau. 20/7. 1906.

1a. St. 11300. **Zinkhüttenrückstände**, Verfahren zur Aufbereitung von —. Gustav Stolzenwald, Ploest, Rumänien. 12/1. 1907.

12i. J. 9621. **Ozon**, Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von —. Bohumil Jirotka, Pankow b. Berlin. 25/8. 1907.

12m. H. 40407. **Kieserit**, Verfahren zur Überführung von — in eine in Wasser leicht lösliche Form. Wilhelm Hüttner, Arnstadt, Thüringen. 8/4. 1907.

12o. B. 44408. **3=Oxy(1)thionaphtene**, Verfahren zur Darstellung von halogensubstituierten —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/10. 1906.

22b. G. 24627. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung orangegelber —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 22/8. 1907.

22e. G. 24975. **Monochlormonobromindigo**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 193488. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 25/5. 1907.

22e. K. 34597. **Farbstoffe der Thioindigogruppe**, Verfahren zur Darstellung von bromierten —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 29/4. 1907.

76b. B. 45102. **Fäden**, Verfahren zum Überziehen von —, insbesondere der von den Kokons abgehaspelten Seidenfäden, mit einer Schmelze. Joanny Boyeux, Villeurbanne Rhône, Frankr. 5/1. 1907.

Ein tüchtiger Chemiker,

der eine vielseitige Praxis in der Glühstrumpffabrikation, besonders Preßgas, aufzuweisen hat, wird für Petersburg gesucht. Referenzen und Bedingungen sind zu richten: **An die Central-Annoncen-Expedition L. u. E. Metzl & Co., St. Petersburg, Morskaja 11, sub „Chemiker“,** (Rußland). [286]

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61,** Gitschinerstr. 14.

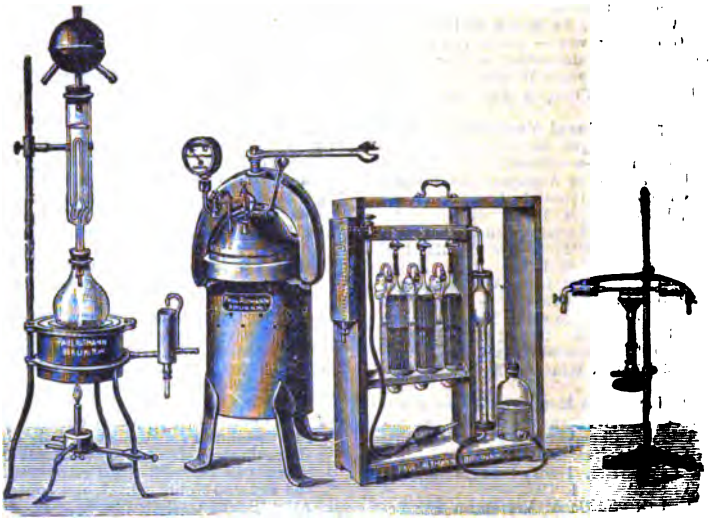
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande. **Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.**

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[227

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Italiener

perfekt in Wort und Schrift der französischen Sprache, Korrespondenz u. Buchhaltung, welcher sich seit mehr als einem Jahr in Deutschland befindet, sucht Posten als Korrespondent bei erster Firma der Branche.

Offerten: R. Luti, Leipzig-St., Christ. Weissestrasse 14 III. [235

Karl Seemann

Berlin N. 54, Rosenthalerstr. 40—41

fabriziert als Spezialitäten:

Knet- u. Mischmaschinen
automat. Komprimiermaschinen
automat. Pulver-Füllmaschinen
automat. Tuben- u. Dosenfüllmaschinen
Salben- u. Farbereibmaschinen. [218

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

CHEMICAL LIBRARY
MAR 13 1908

Nr. 8.
S. 697—784.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
26. Februar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Täubel (A.), Massenfiltration 697.
Dennstedt (M.), Natronkalkapp. 698.
Bode (G.), Trockenschrank 698.
Freundlich (J.), Probenehmer für unter Vakuum stehende Fll. 698.
Ohmann (O.), Diffusionsapp. für Gase 698.
Michelson (W. A.), Aktinometer 698.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Herz (W.), Physikal. Chemie 699.
Kohl (E.), Entropiefunktion beim Umsatz von chem. und elektr. Energie 699.
Kelvin (Lord), Ätherbewegungen 699.
Jessup (A. C.) u. (A. E.), Entwicklung und Umwandlung der Elemente 699.
Levites (S.), Gelatinierungsvorgang 700.
Malclès (L.), Fl. dielektr. Medien 701.
Muller (P. Th.) u. Allemandet (H.), Alkalielektrode 701.
Soddy (F.), Wehneltkathode im hochgradigen Vakuum 702.
Rasch (E.) u. Hinrichsen (F. W.), Leitfähigkeit und Temperatur 702. — Ionenbeweglichkeit u. Temperaturkoeffizient 702.
Gans (R.), Para- und Diamagnetismus 702.
Guye (Ph.-A.), Anwendung der Methode der Grenzdichten auf organ. Dämpfe 703.
Klupathy (E.), Magnet. Wrkg. der Kathodenstrahlen 703.
Bumstead (H. A.), Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen 703.
Chéneveau (C.), Einfluß der Temperatur auf die opt. Eigenschaften gelöster Körper 703.
Patterson (T. S.), Drehungsvermögen in Lgg. 703.
Coblentz (W. W.), Ultrarote Emissionsspektren 704.
Kempf (R.), Demonstration der Wassersynthese 704.
Rebenstorff (H.), Strömungen im W. infolge von Auflösung von CO_2 704.
Dewar (J.), Verss. mit Holzkohle und fl. Luft 704. 706.

Anorganische Chemie.

Lebedew (A.), Wirkung hochgespannter Wechselströme auf die Zers. des H_2O_2 durch kolloidales Pt 707.
Smith (A.) u. Carson (C. M.), Amorpher S. System S-J 707.
Smith (A.) u. Brownlee (R. H.), Gefällter S 708.
Athanasiadis (G.), Leitungsvermögen des Se bei Beleuchtung 708.
Linck (G.), Heteromorphe Modifikationen der P-As-Gruppe 708.
Runge (C.), Spektren der Alkalien 708.
Mikusch (H.), System ZnO—CO_2—H_2O 709.
Wyroubow (G.), Doppelnitrate der Alkalimetalle und Cererden 709. — Silicowolframate des In 712.
Chattaway (F. D.), Kupferspiegel 710.
Weinland (R. F.) u. Stors (L.), Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür 710.
Herz (W.) u. Guttmann (A.), Wismutoxydulverbb. 711.
Moody (S. E.), Hydrolyse von Ammoniummolybdat in Ggw. von Jodiden und Jodaten 711.
Copaux (H.), Silicomolybdat von K u. Ag 711.
Griner (G.) u. Urbain (G.), Bauxium 712.
Guertler (W.), Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Metallegierungen 712.

Organische Chemie.

Redgrove (H. St.), Kohlenstoffmolekül 713.
Ciamician (G.), Chemie im Raume 713.
Holmberg (B.), Antimon- und Zinnthioglykolsäuren 713.
Reychler (A.), Formaldehyd 714. — Einw. des Monochlordimethyläthers auf die Alkaliphenolate 716. — Einw. von Monochlormethyläther auf Phenylmagnesiumbromid 716.
Jungfleisch (E.) u. Godchot (M.), Homologe der Diglykolsäure 716.
Rath (J.), Hydrolyt. Spaltung acetylierter Oxycarbonsäuren 717.
Cantoni (H.) und Jolkowsky, Zers. des Calcium- und Bariumtartrats durch die Alkalichloride 718.
Van Ekenstein (W. A.) und Blanksma (J. J.), Umbildung von l-Gulose u. l-Idose in l-Sorbose 719.
Schwalbe (C. G.), Kolloidphänomene des Zellstoffes 719.
Boeseken (J.), Ersetzung der Chloratome des CCl_4 durch aromat. Gruppen 719. — Kondensation der Dihalogenderivate des Benzols mit Acetyl- und Benzoylchlorid 720.
Fransen (H.) u. Stieldorf (P.), Reduktion von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit 721.
Fischer (Emil), F. des Phenylhydrazins und einiger Osazone 721.
Authenrieth (W.) und Geyer (A.), Rk. zwischen Phenolen und PCl_5 722.
Blanksma (J. J.), Bromierung u. Nitrierung metasubstituierter Phenole 724. — Nitrierung des symmetr. m-Dibrom- und m-Dichlorbenzols. Symm. m-Dibromnitrobenzol 725. — Trinitrophenetol-2,3,4 726.
Phelps (I. K.) u. (M. A.) u. Osborne (R. W.), Esterifizierung der Benzoesäure 727.
Schrötter (H.) und Flooh (J.), Phenylhydrazon der Salicylsäure 727.
Meyer (H.), Phenylhydrazon der Salicylsäure 728. — Säureanilide, Anilosäuren und Pseudoanilide 736. — Konstitutionsbest. der isomeren o-Ketosäurederivate 738.
Moll van Charante (J.), Synthese der Salicylsäure 728.
Gabriel (S.), Synthetisch verwertbare Derivate der Aminosäuren 728.
Kailan (A.), Veresterung der Zimtsäure und der Hydrozimtsäure 730. — Veresterung der Nitrozimtsäuren 731. — Veresterung der Mandelsäure und der Benzoylameisensäure 731.
Meerwein (H.), Kondensationsrkk. α,β-ungesättigter Aldehyde. Benzolringbildungen 732.
Brunel (L.), Vom β-Hexahydrocarvacrol sich ableitendes Keton 733.
Kondakow (J.), Thujen- und Carvestrendihaloidhydrate 733.
Barbier (Ph.) u. Grignard (V.), Hydratation des Pinens 734.
Power (F. B.) u. Salway (A. H.), Ätherisches Öl der Muskatnuß 734.
Léger (E.), Umwandlung des Barbaloins in β-Barbaloin 739.
Hüfner (G.), Verhalten des Oxyhämoglobins Reduktionsmitteln gegenüber 739.
Angeli (A.) und Marchetti (G.), Rkk. der Indole und der Pyrrole 739.
Chaumat (H.), Elektrolytische Reduktion des Indigos 740.
Gabriel (S.) u. Sonn (A.), Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrazinreihe 740.
Haslam (H. C.), Trennung der Proteine 740.
von Fürth (O.) u. Jerusalem (E.), Pankreasnucleinsäure 740.

Physiologische Chemie.

André (G.), Zus. pflanzlicher Säfte 741.
Lewkowitsch (J.), Niamfett 741.
Eduardoff (F.), Kautschuk 741.
Spence (D.), Latex von Funtumia elastica 742. — Rohkautschuk 744. — Verteilung von Protein in Parakautschuk 744.
Combes (R.), Verteilung der Saponine in den Pflanzen 745.
de Kruyff (E.), Zus. des W. u. Diastasen der Früchte von Cocos nucifera 746. — Fette hydrolysierende und oxydierende Bakterien 752.
de Jong (A. W. K.), Alkaloidgehalt der Cocapflanzen 746.
Rosenthaler (L.) u. Stadler (P.), Rhizom von Panax repens 746.
Guignard (L.), Pfropfen der Cyanwasserstoff liefernden Pflanzen 746.
Stoklasa (J.), Physiologische Funktion des Kalis im Pflanzenorganismus 746.

Lucas (K.), Erregbare Substanzen des Amphibienmuskels 747.
Bornstein (A.) u. Müller (F.), Genuiner Blutfarbstoff normaler und mit chlorsauren Salzen vergifteter Katzen 747.
Granström (E.), Nachw. der Glyoxylsäure im Menschenharn 747.
Vandevelde (A. J. J.), Löslichkeitsveränderungen bei Milch- und Serumproteiden 748. — Hämolytische Wirkung von Digitalin und Strophantin 750.
de Waele (H.), Beeinflussung der präcipitogenen Eigenschaften der Milch durch Autolyse 748.
Wetzel (G.), Zus. der Eier des Seeigels etc. 748.
Spiro (K.), Dysoxydabler C und N bei verschiedener Ernährung 749.
Lombroso (U.), Enzymatische Wirksamkeit des nicht mehr in den Darm secernierenden Pankreas 749.
Wiechowski (W.), Allantoin im Harnsäurestoffwechsel 749.
Bornstein (A.), Wrkgg. des Chlf. u. Chloralhydrats auf den Herzmuskel 750.
Führer (H.), Periphere Wirkungen des Guanidins 750.
Winterberg (H.), Wirkung des Physostigmins auf das Warmblüterherz 750.
Rothberger (C. J.), Wirkung des Giftes der El-Tor-Vibrionen 751.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Schade (H.), Vorgänge der Gärung vom Standpunkt der Katalyse 751.
Hansen (E. Ch.), Tötende Wirkung des A. auf Bakterien und Hefen 751.
Moussu und Goupil, Chlorierte Tuberkelbazillen 752.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kaden (K.), Unterschiede im Fettgehalt der Milch 753.
Fischer (K.), Ziegenmilch und -butter 753.
Dons (R. K.), Schaf- und Ziegenbutter 753.
Hylkema (H. B.), Abwechselnde Wassermengen in der Butter 754.
Sachs (O.), Pflanzenfette und Fettgemische in der Schokoladefabrikation 754.
Krżiżan (R.), Brombeerkernöl 755.
Blin (H.), Käse von Gérardmer oder Géromé 756.
Pastureau (J.), B. von Methylacetol in den oxydierenden Gärungen der Weine 756.
Mezger (O.), Alkoholfreie Getränke 756.
Beitter (A.), Enrilo 756.
Wefers-Bettink (H.), Verfälschter Safran 756.
Dybowski (J.), Tee 756.

Medizinische Chemie.

Panzer (Th.), Doppeltbrechende Substanzen aus pathologischen Organen 757.
Forschbach (J.), Kreatininausscheidung bei Krankheiten 757.
Baer (J.) u. Blum (L.), Einw. chemischer Substanzen auf die Zuckerausscheidung und die Acidose 758.
Blum (L.), Einfluß des o-Tyrosins auf die Homogentisinsäureausscheidung beim Alkaptonuriker 758.
ten Doesschate (A.), V. von Milchsäure bei der Eklampsie 758.
Vaillant (Ch.), Konstatierung des Todes durch Radiographie 758.
Béclère, Diagnostisierung des Todes durch Radiographie 758.

Agrikulturchemie.

Quibell (O.), Reinigung der Schafe von Parasiten 759.
Svoboda (H.), Demonstrationsdüngungsverss. 759.
Pilz (F.), Phosphorsäuredüngung und Mehrertrag von Gerste 759.

Analytische Chemie.

Süchting (H.), Best. der Acidität von Böden 760.
Classen (A.), Elektroanalyse 760.
Fischer (A.), Elektroanalyse 760.
Goppelsroeder (F.), Capillar- u. Capillaranalytische Unterss. 760.
Rebenstorff (H.), Herst. von Normalsalzsäure mit HCl-Gas 761.
Schoorl (N.), Mikrochem. Analyse 761.
Chouchak u. Pouget (I.), Colorimetr. Best. des N des Bodens 761.
Sjollema (B.), Nachweis von Spuren As, Sb u. P auf mikrochem. Wege 762.
Brand (J.), Nachw. von As im S 762.
Jacobsohn (F.), Best. des Goldschwefels 763.
Popowsky (N.), Best. von C der organ. Substanzen im W. 764.
Stránský (J.), Best. von freier CO_2 in Mineralwässern 764.
Kahan (Z.), Trennung des Ba von Sr 765.
Mauzelius (R.), Best. des Eisenoxyduls in der Gesteinsanalyse 765.
Cantoni (H.) u. Rosenstein (M.), Volumetr. Best. des Ni 765.
Pieszczek (E.), Mennige 766.
Muller (J. A.), Volumetr. Best. des Hg in Mineralien 766.
Bettel (W.), Farbrk. für Mo 766.
Reynolds (H.), Volumetr. Best. von Sn mit Kaliumdichromat 767.
Thörner (W.), Best. von W. in Nahrungsmitteln 767.
Kelhofer (W.), Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten mit Kresolpräparaten 767.
Gair (C. J. D.), Best. des Naphthalins in Kohlengas und in erschöpftem Eisenoxyd 768.
Utz (F.), Unterscheidung von Schleuderhonig und von Honig, der durch Erhitzen gewonnen wurde 769.
Jonscher (A.), Nachw. von Kirschsaft in Himbeersaft 769.
Emmett (A. D.) und Grindley (H. S.), Anwendung der Kreatin- und Kreatininmethode auf Fleisch etc. 769.

Soltsien (P.), Bellierscbe Rk.; Haselnußöl; Erhitztes Baumwollsamenöl 770.
Matthes (H.) u. Streitberger (F.), Silberzahl für die Beurteilung der Reinheit des Butterfettes 771.
Breen (A. G.), Refraktion des Butterfettes und seiner nichtflüchtigen Fettsäuren 771.
Dons (R. K.), Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren 771. — Caprylsäurebest. im Butterfette 771.
Halfpaap (G.), Refraktion und Jodzahl beim Schweinefett 772.
Sprinkmeyer (H.), Prüfung der Margarine auf Sesamöl 773. — Halphensche Rk. auf Baumwollsamenöl 773.
Paris (G.), Milchsäure im Wein 773.
Parker (J. G.), Gerbstoffanalyse 773.
Fahrion (W.), Best. des W. im Degras 774.
Budde (Th.), Best. des Kautschuks als Tetrabromid 774.
Boes (J.), Gummiwaren 774.

Technische Chemie.

Bruns (W.), Schraubenfilter 775.
Wentzki (O.), Natursteinfilter 775.
Hausbrand (E.), Dampfverbrauch u. Bodenzahl der kontinuierlichen Alkoholdestillierapp. 775.
Schmidl (H.), Zweiteilung der Gloverfunktionen 776.
Frank (A.), Caro (N.) und Frank (A. R.), Gewinnung von reinem H aus Wassergas 776.
Rohland, Eisenbeton 776.
Granigg (B.), Macquistenprozeß 776.
v. Ehrenwerth (J.), Elektrische Eisendarst. 776.
Simpson (J. A.), Formaldehyd in der Zuckerindustrie 776.
Leroy (L.), Anwendung von Preßluft zum Rühren und zur Krystallisation der Dicksäfte etc. 777.
Hinkley (J. F.), Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen 778.
Reverdin (F.), Farbstoffe 778.
Nottbrack (F.), Wss. Lsgg. von Teerfarbstoffen 778.
Zimmermann (A.), Koagulationsverss mit Pflanzensäften 778.
Beadle (C.) und Stevens (H. P.), Vulkanisationsverss. mit Plantagenkautschuk 778.
Schidrowitz (Ph.) und Kaye (F.), Einfluß des Formaldehyds auf die Eigenschaften des Latex von Funtumia elastica 779.
Schwefelkohlenstoffgehalt im Leuchtgas bei Vertikalofenbetrieb 779.

Patente.

Kuratorium der Georg und Franziska Speyerschen Studienstiftung, Säureabkömmlinge der p-Aminophenylarsinsäure 779*.
Cassella (L.) & Co., 6-Aminodiacetyl-2-4-diamino-1-phenol 780*.
Merck (E.), Carbonsäurehalogenalkylester 780*.
Riedel (J. D.), Festes, geschmackfreies Prod. aus Santelöl oder Santalol 781*.
Kalle & Co., 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure 781*. — Anthroxansäure 782*.
Bichel (Ch. E.), Plastischer, zur Füllung von Geschossen u. dgl. geeigneter Sprengstoff 783*.
Raffel (H.), Sabroe (Th. Th.) u. Harding (M. Ch.), Löschen von Ätzkalk 783*.
Desenisz & Jacobi, Enteisenung von Wasser 783*.
Steinmüller (L. & C.), Selbsttätige Regulierung des Chemikalienzusatzes 783*.
Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Entgiftung von Abwässern 784*.
Ekstrøm (G.), Traubenzucker oder Äthylalkohol aus zellulosehaltigen Stoffen 784*.

Bibliographie 784.

Namenregister.

Allemandet, H. 701.
André, G. 741.
Angeli, A. 739.
Athanasiadis, G. 708.
Authenrieth, W. 722.
Baer, J. 758.
Barbier, Ph. 734.
Beadle, C. 778.
Béclère 758.
Beitter, A. 756.
Bettel, W. 766.
Bichel, Ch. E. 783.
Blanksma, J. J. 719. 724. 725. 726.
Blin, H. 756.
Blum, L. 758.
Bode, G. 698.
Boes, J. 774.
Boeseken, J. 719. 720.
Bornstein, A. 747. 750.
Brand, J. 762.
Breen, A. G. 771.
Brownlee, R. H. 708.
Brunel, L. 733.
Bruns, W. 775.
Budde, Th. 774.
Bumstead, H. A. 703.
Cantoni, H. 718. 765.
Caro, N. 776.
Carson, C. M. 707.
Cassella, L. & Co. 780.
Chattaway, F. D. 710.
Chaumat, H. 740.
Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger 783.
Chêneveau, C. 703.
Chouchak 761.
Ciamician, G. 713
Classen, A. 760.
Coblentz, W. W. 704.
Combes, R. 745.
Copaux, H. 711.
Dennstedt, M. 698.
Desenisz & Jacobi 783.
Dewar, J. 704. 706.
ten Doesschate, A. 758.
Dons, R. K. 753. 771.
Dybowski, J 756.
Eduardoff, F. 741.
v. Ehrenwerth, J. 776.
Ekstrøm, G. 784.
Emmett, A. D. 769.
Fahrion, W. 774.
Fischer, A. 760.
Fischer, E. 721.
Fischer, K. 753.
Flooh, J. 727.
Forschbach, J. 757.
Frank, A. 776.
Frank, A. R. 776.
Fransen, H. 721.
Freundlich, J. 698.
Führer, H. 750.
von Fürth, O. 740.
Gabriel, S. 728. 740.
Gair, C. J. D. 768.
Gans, R. 702.
Geyer, A. 722.
Godchot, M. 716.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. **Nr. 8.** **26. Februar.**

Apparate.

Andreas Täubel, *Apparat für Massenfiltration.* Auf dem Gestell (s. Fig. 18) ist ein 1 cm starker Eisen- oder Messingstab drehbar in 2 Lagern befestigt. Die Drehung wird mittels Schneckenrad und Schnecke bewerkstelligt. Das Schneckenrad hat 6 cm Durchmesser und 30 Zähne am Umfang, die Schnecke $3^1/_2$ Windungen. Durch diesen Antrieb ist jede unbeabsichtigte Rückbewegung ausgeschlossen, mithin ein Verlust an Fl. durch Ansammeln an Glas oder Kolbenrand und Ablaufen nicht möglich. An der Achse sind in einer Entfernung von je 12 cm die Gefäßhalter (aus 1—1,5 mm starkem Messingblech) mit einem Ende befestigt, die übrigen 3 Enden sind frei und federnd. Die Höhe der Halter beträgt 9 cm, die Fallhöhe der Fl. hierbei 2—4 cm für Gläser von 350—700 ccm Inhalt. — Das Auswaschen der Gläser geschieht mit einem kräftigen Strahl Waschflüssigkeit; festhaftende Teilchen werden mit Federkiel oder dergl. entfernt und herausgespült. Seitlich am

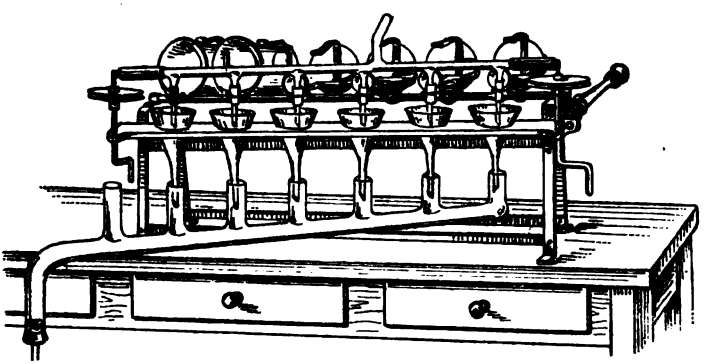


Fig. 18.

Gestell ist eine 3—4 mm starke Holzplatte mit entsprechenden Öffnungen (für Trichter) in horizontaler wie in vertikaler Richtung verschiebbar angebracht. Die Trichter reichen entweder in eine leicht zu reinigende und einzuhängende Glasröhre, durch welche die Filtrate gemeinsam abfließen, oder in untergestellte Bechergläser.

Zum Waschen dient eine Glasröhre, die in Entfernungen von 12 zu 12 cm mit Spitzen versehen ist, durch welche beim Öffnen oder Schließen des Schraubenquetschers oder kleinen Glashahnes mehr oder weniger Waschflüssigkeit austritt. Die Röhre dient zugleich als Kurbelstange für die Zapfen am Rade, die in einem Schlitz radial verschiebbar sind. Durch Drehung des Rades mittels Kurbel beschreibt jede Spitze je nach Einstellung der Zapfen einen kleineren oder größeren Kreis,

wodurch Tropfen oder Strahl der Waschflüssigkeit unter den Filterrand gelangen müssen. (Bei der Fig. 18 ist das Glasrohr absichtlich höher gestellt, um die Spitzen sichtbar zu machen.) Der App., der sich für Filtrationen jeder Art von Ndd., wo die darüberstehende klare Fl. abgegossen wird, eignet, ist in jeder Größe von W. J. ROHRBECKs Nachf. in Wien I zu beziehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 45—47. 15/1. Trzynietz.) VOLLAND.

M. Dennstedt, *Natronkalkapparat für Elementaranalyse und Kohlensäurebestimmung.* (Vergl. Fig. 19.) Durch die bis auf den Boden des Gefäßes reichende Glasröhre tritt das Gas ein, die andere Glasröhre endet unmittelbar unter der Decke. Der App. wird mit gekörntem, etwas feuchtem oder angefeuchtetem (Erkennung durch Erhitzen — B. von Wassertropfen) *Natronkalk* (50—60 g) locker gefüllt u. letzterer wegen seiner Ausdehnung durch Aufnahme von CO_2 mit loser Watte oder Glaswolle durchsetzt. Der App. wiegt 40—50 g, gefüllt unter 100 g und ist zu beziehen von DITTMAR u. VIERTH, Hamburg 15, Spaldingstraße 148. (Chem.-Ztg. **32**. 77. 21/1. Hamburg. Chem. Staatslab.) BLOCH.

Fig. 19.

G. Bode, *Trockenschrank nach Scholvien.* Der Schrank besteht im wesentlichen aus einem Fußgestell, einem Thermoregulator für Quecksilberfüllung und einem druckfesten, mit Ventil versehenen Wasserbehälter. Das Ventil wird durch Quecksilber beschwert; will man bei 105° arbeiten, so wird Quecksilber bis zur Marke eingefüllt. Für jeden Grad höher oder niedriger läßt man 20 g Quecksilber zu oder ab. Die Luft durchstreicht zum Vorwärmen eine kreisförmig ausgebildete Wärmekammer und entweicht aus dem Innern des Schrankes durch einen Schornstein. — Zahlreiche ausgeführte Wasserbestst. von Malz zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 24—25. 11/1.) MEISENHEIMER.

J. Freundlich, *Probenehmer für unter Vakuum stehende Flüssigkeiten, die in heißem Zustande nicht mit Luft in Berührung kommen dürfen.* Der App., der an Hand verschiedener Skizzen genau beschrieben wird, ist als Hahn ausgebildet, dessen Küken einen Hohlraum von 50—100 g Fassungsvermögen besitzt, in dem die Probe verbleibt, bis sie durch Wärmeausgleich mit der äußeren Luft abgekühlt ist. (Chem.-Ztg. **32**. 64—65. 18/1.) RÜHLE.

O. Ohmann, *Verbesserter Diffusionsapparat für Gase.* Statt der üblichen Tonzelle dient eine Porzellanzelle aus sogen. PUKALLscher M. zur Diffusion, den Gasdruck aber leitet man durch eine Glasröhre hindurch in eine zweihalsige WOULFsche Flasche, um das darin befindliche W. durch eine zweite Glasröhre herausspritzen zu lassen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 34—35. Januar. Berlin.) LEIMBACH.

W. A. Michelson, *Ein neues Aktinometer.* Das gute ANGSTRÖMsche elektrische Kompensationspyrheliometer und das Eispyrheliometer des Vfs. (Bunsencalorimeter mit geschwärztem Aufnahmegefäß und genau ausgemessenem Diaphragma, azimutal montiert) sind exakt, aber für laufende Messungen zu umständlich. Der Vf. konstruiert ein einfaches Relativinstrument, das eine der Energieströmung proportionale Größe direkt abzulesen gestattet. Eine ganz dünne, aus zwei Metallen bestehende, beiderseits schwarz platinierte Platte, wird der Sonnenstrahlung aus-

gesetzt. Beide Flächen zeigen eine kleine Temperaturdifferenz, der Doppelstreifen daher eine Verbiegung, wie ein BREGUETsches Metallthermometer. Die durch eine Hebelübertragung vergrößerte Verbiegung wird mikroskopisch abgelesen; sie ist dem auf die Platte treffenden Energiestrom proportional. Das Instrument wird mit einem ÅNGSTRÖMschen App. geeicht, die Metallamelle (0,025 mm Pt, 0,03 mm Cu elektrolytisch aufgebracht; Länge 18 mm, Breite 2 mm) befindet sich in einem dicken Kupferzylinder mit seitlichem Spalt; der Zylinder ist durch einen blanken Metallschirm vor der direkten Bestrahlung geschützt. 1 Calorie entspricht bei den bisher gebauten Instrumenten 20—40 Skalenteilen. Unsicherheit der Messung ca. 1%. Das Instrument folgt den Schwankungen der Strahlung außerordentlich rasch. Man kann durch passende Wahl der Tubuslänge erreichen, daß jeder Skalenteil des Okularmikrometers einer runden Zahl von *Calorien* entspricht. (Bezugsquelle SCHMIDT und HAENSCH, Berlin S.) (Physikal. Ztschr. **9**. 18—24. 1/1. 1908. [28/10. 1907.] Moskau.) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie* (unter Ausschluß der Radioaktivität). Bericht über den Stand im 2. Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. **7**. 25—27. 1/2. Breslau.) BLOCH.

Emil Kohl, *Über die Entropiefunktion beim Umsatz von chemischer und elektrischer Energie.* Der Vf. entwickelt eine Reihe von Gleichungen, welche die Berechnung der Entropieänderung bei reversiblen chemischen und elektrochemischen Vorgängen aus den Zustandsvariablen des Systems ermöglichen sollen. (Ann. der Physik [4] **25**. 155—74. 17/1. 1908. [14/12. 1907.] Wien.) SACKUR.

Lord Kelvin, *Über Ätherbewegungen, hervorgerufen durch Kollision von Atomen oder Molekülen mit oder ohne Elektronen.* Der Vf. steht auf dem Standpunkt, daß die Atome weder teilbar, noch ineinander verwandelbar seien. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß man aus gleichen oder gleichartigen Atomen die vielen so verschiedenen chemischen Elemente aufbauen kann. Den Äther nimmt der Vf. als kontinuierlich u. kompressibel an, aber als so wenig kompressibel, daß nur unter dem Einfluß der ungeheuren Atomkräfte eine Änderung seiner D. zustande kommt. Die in der Radioaktivität benutzte Hypothese, daß keine noch so große Kraft einem Atom die Geschwindigkeit des Lichtes erteilen kann, ist nach der Meinung des Vfs. irrig. Das Bestehen von Molekülen wie H_2, O_2 etc. führt der Vf. auf die Unmöglichkeit zurück, ein ponderables (an sich positiv geladenes) Atom durch irgendeine Gesamtzahl von Elektronen elektrisch zu neutralisieren. Der Vf. nimmt nur eine sehr geringe Anzahl von Elektronen im Molekül an. Die Dissoziation einer beträchtlichen Anzahl solche Atompaare wie N_2, H_2, wobei ein Atom infolge Elektronenmangels positiv werden würde, würde die von den modernen Forschern immer angenommene „Ionisation" der Gase darstellen. Bei einatomigen Gasen ist die „Ionisation" das Freiwerden von Elektronen aus ponderablen Atomen. — Die durch das Aneinanderprallen ponderabler Atome veranlaßten Ätherbewegungen verursachen bei genügender Stärke ein kontinuierliches Spektrum; die Vibrationen der Elektronen und der nichtdissoziierten Moleküle erzeugen die Linien der Spektra. Da selbst die Spektren einatomiger Gase komplizierte Liniensysteme zeigen, muß es mehrere *Elektronen* in jedem *Atom* geben und für jedes einzelne mehrere stabile Lagen im Atom. (Physikal. Ztschr. **9**. 2—6. 1/1. 1908. [1/8. 1907*.].) W. A. ROTH-Greifsw.

A. C. u. A. E. Jessup, *Die Entwicklung und Umwandlung der Elemente.* Di-

radioaktiven Erscheinungen zwingen uns dazu, eine Umwandlung der Elemente mit hohem Atomgewicht anzunehmen, doch fehlen uns vorläufig noch die direkten Beweise, eine derartige Umwandlungsfähigkeit auch den Elementen mit niederem Atomgewicht zuzuschreiben. Die astronomischen Beobachtungen machen es jedoch wahrscheinlich, daß auch zwischen diesen ein genetischer Zusammenhang besteht. Die Nebelflecke enthalten nämlich nur Elemente mit den niedrigsten Atomgewichten, von den uns bekannten nur Wasserstoff u. Helium; je kompakter die Nebel werden, um so komplexere Elemente erscheinen in ihnen, zunächst C, Ca, Mg, Si u. dann auch Elemente mit höherem Atomgewicht. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß die einfachen Elemente sich allmählich im Weltprozeß zu komplizierteren zusammenlagern, und dieser Aufbau wird dem periodischen System entsprechend so erfolgen, daß aus einem Element immer das nächst höhere derselben Vertikalgruppe entsteht. Außer Wasserstoff u. Helium werden noch zwei neue einfache Elemente angenommen, nämlich ein *Protoberyllium* u. ein *Protobor*. Die Elemente bestehen aus Systemen von Ringen, die sich um einen Kern gruppieren, jedes folgende Element unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch den Hinzutritt eines solchen Ringes. Es wird ausführlich gezeigt, daß ein solches genetisches Elementensystem mit den vom periodischen System geforderten Eigenschaften im Einklang steht u. alle Erfahrungen befriedigend wiedergibt. Auf die Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] **15**. 21—55. Januar.) SACKUR.

S. Levites, *Beiträge zur Kenntnis des Gelatinierungsvorganges*. Vf. faßt seine Unterss. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 110; **35**. 253; **36**. 401; C. **1902**. I. 1305; **1903**. II. 588; **1904**. I. 1545; ferner Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**. 726; **34**. 441; **35**. 1004) zusammen. Nachzutragen ist über

die Schnelligkeit des Gelatinierungsvorganges: Minimalkonzentration für die Gerinnung von *Glutin* (aus *Gelatine*) bei 0° 0,25 g auf 100 ccm W., von *δ-Galaktan* (aus Agar-Agar) 0,1—0,15 g. Vf. zieht aus seinen Verss. folgende allgemeine Sätze: *Gelatine:* In W. gel. Salze einbasischer SS. mit Ausnahme der Alkaliformiate und -acetate (welche beschleunigend wirken) verlangsamen, Salze zwei- und mehrbasischer SS., mehrbasische Alkohole, die Zucker beschleunigen die *Gerinnung*. Einbasische Alkohole, C_nH_{2n}·OH, verlangsamen sie um so mehr, je größer ihr Mol.-Gew. ist. — *Agar-Agar:* Chloride, Bromide, Cyanide, Formiate, Acetate, die Salze zwei- u. mehrbasischer SS. beschleunigen, die übrigen Salze einbasischer SS. verlangsamen das Gerinnen.

Die Gerinnungsgeschwindigkeit hängt mit der Löslichkeit des Kolloids zusammen. Kolloide Lsgg. gelatinieren um so langsamer, je leichter das Kolloid sich im Lösungsmittel löst, und umgekehrt. Fremde (im gleichen Lösungsmittel gel.) Kolloide (sofern sie nicht selbst gerinnen) haben auf die Schnelligkeit eines Gelatinierungsvorganges fast keinen Einfluß. Krystalloide, welche die Löslichkeit verringern, beschleunigen solche, welche sie erhöhen, verlangsamen die Gerinnung, u. zwar proportional der Menge des zugefügten fremden Stoffes. Die von FLEMING (Ztschr. f. physik. Ch. **41**. 427; C. **1902**. II. 727) für die Beeinflussung der Gelatinierung der Kieselsäure gegebene Erklärung (katalytische Wrkg. von OH- und H-Ionen) läßt sich nach Vf. nicht auf die von ihm untersuchten (reversiblen) Kolloide ausdehnen. — *Kaliumjodid* verlangsamt das Gerinnen und befördert die Löslichkeit von Glutin (Glutin ist in k. W. unl., aber in k. 15%ig. KJ-Lsg. l.). Ebenso verhalten sich *Rhodanate*, *Resorcin* gegenüber Agar-Agar (in k. 40—50%ig. Lsgg. l.). *Ammoniumsulfat* vermindert die Löslichkeit; Gelatine löst sich in 30%ig., Agar-Agar in 10%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. auch beim Kochen nicht auf.

Bei gemischten Gelatine- und Agar-Agarlsgg. beginnt zuerst etwas Agar-Agar sich in kleinen Klümpchen auszusondern, dann gelatiniert das Ganze. Die Ge-

schwindigkeit des Vorgangs ist gleich der mittleren (aber nicht arithmetisch) Geschwindigkeit bei den Einzellagg.

Den Einfluß verschiedener Salze auf den Gelatinierungspunkt und auf den Schmelzpunkt der Gelatinegallerte (cf. PAULI u. RONA, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1902**) erklärt Vf., ebenso wie den auf die Gelatinierungsgeschwindigkeit, als Folge der Löslichkeitsänderung. Ähnlich steht auch der Quellungsprozeß (cf. HOFMEISTER) zur Gelatinierung in Wechselbeziehung.

Ferner weist Vf. auf die Analogien zwischen Krystallisation und Gelatinierung hin (Abhängigkeit von Konzentration, Druck, Temperatur; die Krystallisationsgeschwindigkeit [cf. DREYER, Ztschr. f. physik. Ch. **48**. 467; C. **1904**. II. 434] wird durch fremde Stoffe ähnlich wie die Gelatinierung beeinflußt). Beide Prozesse unterscheiden sich nur insoweit, wie krystallinische Stoffe sich von amorphen unterscheiden.

Über *die innere Reibung kolloidaler Lösungen* ist nachzutragen: Die innere Reibung ist bis zu einem bestimmten Temperaturminimum bei gegebener Konzentration und Temperatur konstant; sinkt die Temperatur unter diesen Punkt, nimmt die innere Reibung allmählich zu (anfangs fast proportional mit der Zeit; nachher setzen Unregelmäßigkeiten infolge des Gelatinierens ein). Die Änderung der Viscosität mit der Änderung der Konzentration erfolgt in schwachen Lagg. nach der Formel $\eta = 1 + a\,n$, in kons. nach $\eta = A^n$. Glutin, welches durch Erhitzen auf 100° im geschlossenen Gefäß die Fähigkeit zu gelatinieren verloren hat (*β-Glutin*), zeigt eine geringere innere Reibung als die Lagg. des gewöhnlichen Glutins. Die die Gerinnungsgeschwindigkeit verzögernden Stoffe verringern die innere Reibung und setzen das Temperaturminimum für die zeitliche Konstanz derselben herab; umgekehrt wirken die die Gerinnung beschleunigenden Stoffe. Die zugesetzten Krystalloide ändern die innere Reibung kolloider Lagg. in demselben Sinne, wie die des W. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **2**. 161—70. Dez. 1907. 208 bis 215. Jan. 1908. Petersburg. Chem. Lab. des Inst. für experimentelle Medizin.) GROSCHUFF.

Louis Malclès, *Über die flüssigen dielektrischen Medien*. Vf. beschreibt Methode und Berechnungsart zur Best. dielektrischer Eigenschaften von Fll. u. teilt einige Daten für *Benzol*, *Terpentin* und *Vaselinöl* mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1326—27. [23/12.* 1907.].) LÖB.

P. Th. Muller u. **H. Allemandet**, *Über eine Alkalielektrode*. Um das Verhalten des *gelben Quecksilberoxyds*, HgO, in alkal. Fl. und die Möglichkeit der Verwendung desselben als Depolarisator zu studieren, bildeten Vff. Ketten nach dem Schema: Hg | HgCl + KCl | KNO_3 + KOH + HgO | Hg, indem sie die Desinormalelektrode von TH. W. RICHARDS (Ztschr. f. physik. Ch. **24**. 39; C. **97**. II. 826) mit einer „Quecksilberoxyd"- oder „alkal. Elektrode [2,5 g HgO und *Kalium-*, bezw. *Natrium-*, *Lithium-*, *Thallium-*, *Barium-*, *Calcium-*, *Strontiumhydroxyd* (0,1—0,001 n.) in 0,1 n. *Kaliumnitratlsg.* (zur Verbesserung der Leitfähigkeit)] zusammenstellten. Das allgemeine Verhalten dieser alkal. Elektroden ist, besonders in verd. Lsg., das gleiche. Die Formel von NERNST $E = NT \log (P/C)$ gibt den Verlauf der EMK. befriedigend wieder. Bei den Erdalkalien finden sich Anzeichen, daß ihre Dissoziation ein wenig kleiner als die der äquivalenten Basen ist. KOH scheint seitens des KNO_3 eine gleichionische Einw. zu erleiden, welche erlaubt, einen angenäherten Wert für die *Affinitätskonstante des Kaliumhydroxyds* (bei 25° $k = 1{,}37$) zu berechnen. Ähnlich wie KOH in KNO_3-Lsg. zeigt auch *Natriumhydroxyd in Natriumnitratlsg.* ein etwas höheres Potential als die entsprechenden anderen Lagg. (Journ. de Chim. physiqne **5**. 533—56. 31/12. 1906. Nancy. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Frederick Soddy, *Die Wehneltkathode im hochgradigen Vakuum.* Der Vf. prüft WEHNELTs Verss. (Ann. der Physik [4] **14**. 425; C. **1904**. II. 580) nach, um zu sehen, ob die Stromunterhaltung durch die *CaO-Kathode* bei hoher Temperatur wirklich von dem Grade des Vakuums unabhängig ist. Um absolutes Vakuum zu erzeugen, bringt der Vf. eine Anode aus Calciummetall an, die bei ca. 700° alle Gase und Dämpfe der Atmosphäre (bis auf die Edelgase) schnell und quantitativ entfernt. Das Rohr wird mit Sauerstoff ausgespült, um alle Edelgase zu entfernen, u. das Ca unter Stromdurchgang zwischen der WEHNELTschen Kathode u. der Ca-Anode erhitzt. Der Stromdurchgang (250 Volt Spannung) hört ganz plötzlich und vollständig auf, bis auf ein nach einiger Zeit einsetzendes, intermittierendes Glimmlicht. Entwickelt man aus einer dritten Elektrode Gas, so wiederholt sich das Spiel (Stromdurchgang nach der Ca-Anode, Erhitzen derselben, Absorption der Gase, abrupte Stromunterbrechung). In einem hinreichend hochgradigen Vakuum verliert also die WEHNELTschen Kathode ihre Wirksamkeit. Der Vf. ist im Gegensatz zu WEHNELT der Ansicht, daß die Emission von Elektronen für den Strom kaum in Betracht kommt, sondern daß fast nur restierende Gasspuren die Stromträger sind. In der Praxis scheint man den Grad eines *Vakuums* leicht zu überschätzen, wirklich hochgradige Vakua sind schwer zu erzeugen und zu erhalten, am leichtesten durch die Anwendung von Ca-Metall. (Physik. Ztschr. **9**. 8—10. 1/1. 1908. [15/11. 1907.] Glasgow. Phys. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ewald Rasch und **F. Willy Hinrichsen**, *Über die Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur.* Die Abhandlung von KOENIGSBERGER (Seite 2) gibt den Verfassern Gelegenheit, auf eine frühere Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand (Ztschr. f. Elektrotechnik und Maschinenbau **1903**. Heft 4—9; Ann. der Physik [4] **14**. 193) hinzuweisen und weiteres Material mitzuteilen. Wenn für die in einem Leiter frei vorhandenen Elektronen die VAN'T HOFFsche Gleichung gilt, so läßt sich für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur die Gleichung $\log W = \frac{\nu}{T} + C$ ableiten. ν und C sind Konstanten, von denen die erste wahrscheinlich eine Wärmegröße darstellt. Diese Gleichung wird an der Hand der Literatur für eine große Zahl sehr verschiedenartiger Stoffe bestätigt, z. B. für Antimonchlorür, Glas, Porzellan, Öle, W., Eis, Bogenlichtelektroden u. a. Zwischen zwei verschieden heißen Stücken des gleichen Materials besteht eine thermoelektrische Kraft, die sich wahrscheinlich nach Art einer Konzentrationskette gemäß der NERNSTschen Formel berechnen läßt. Das Weitere soll in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 41—46. [31/1.].) SACKUR.

Ewald Rasch u. **F. Willy Hinrichsen**, *Über eine Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Temperaturkoeffizient.* Vergleicht man die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen l bei 18° mit ihrem Temperaturkoeffizienten a, so findet man die Beziehung $a \log l =$ konst. für alle Ionen. Der Zahlenwert dieser universellen Konstanten beträgt im Mittel 0,039. Für zweiwertige Ionen ist die Konstanz weniger gut erfüllt als für einwertige, doch liegt dies möglicherweise an der geringeren Genauigkeit, mit der die Beweglichkeiten der zweiwertigen Ionen bekannt sind. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 46—47. 31/1. [11/1.].) SACKUR.

E. Gans, *Paramagnetismus und Diamagnetismus.* Die Ansicht, daß sich paramagnetische Stäbchen stets in die Richtung der Kraftlinien eines Magnetfeldes einstellen, diamagnetische senkrecht dazu, ist irrig. Der Vf. gibt eine Versuchsanordnung, bei der das Gegenteil der Fall ist. Die Bedingungen dazu werden mathe-

matisch abgeleitet (eigenartiger Verlauf der Kraftlinien). Als paramagnetischer Körper wird ein Platin-, als diamagnetischer ein Wismutstäbchen benutzt. Das Entscheidende für die Orientierung der Stäbchen ist die Kraftliniendichte, nicht die Richtung der Kraftlinien. (Physikal. Ztschr. **9**. 10—13. 1/1. 1908. [25/10. 1907.] Tübingen. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ph.-A. Guye, *Anwendung der Methode der Grenzdichten auf organische Dämpfe.* Vf. sucht aus den Resultaten von RAMSAY und STEELE (Ztschr. f. physik. Ch. **44**. 348; C. **1903**. II. 411), welche die Molekulargewichte organischer Dämpfe nach der Extrapolationsformel von D. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 954. 1030. 1051. 1415; C. **98**. I. 1012. 1013; II. 247. 248) durch Korrektion der Abweichungen von den Gasgesetzen aus den DD. zu bestimmen suchten, nachzuweisen, daß weder die parabolische Extrapolation von BERTHELOT, noch die graphische Extrapolation der Kompressibilitätsmessungen auf niedrige Drucke das Prinzip der Grenzdichten rein darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1330 bis 1331. [23/12.* 1907.].) LÖB.

Eugen Klupathy, *Die magnetische Wirkung der Kathodenstrahlen.* Bekanntlich werden Kathodenstrahlen durch ein Magnetfeld abgelenkt. Dementsprechend müssen sie selbst eine magnetische Wrkg. auf eine ruhende Magnetnadel ausüben. Diese Schlußfolgerung wurde experimentell bestätigt; die Kathodenstrahlen verhalten sich einer Magnetnadel aus Wolframstahl gegenüber qualitativ wie ein längs des Strahlenbündels verlaufender negativer Strom. Eine exakte quantitative Messung der magnetischen Wrkg. konnte vorläufig noch nicht ausgeführt werden. (Ann. der Physik [4] **25**. 31—47. 17/1. 1908. [25/12. 1907.] Budapest. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

H. A. Bumstead, *Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Angerer: Ursprung der Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen.* (S. 198.) ANGERER hat im Gegensatz zu früheren Verss. des Vfs. gefunden, daß die bei der Absorption von Röntgenstrahlen in Blei und Zink frei werdenden Wärmemengen sich nicht mehr als um einige Prozente unterscheiden. Die inzwischen ausgeführten Verss. des Vfs. bestätigen dieses Ergebnis; die früher benutzte Methode — Messung der Wärme mittels des Radiometers — hatte sich nicht als einwandsfrei erwiesen. (Ann. der Physik [4] **25**. 152—54. 17/1. 1908. [11/12. 1907.] New Haven. Yale University.) SACKUR.

C. Chéneveau, *Einfluß der Temperatur auf die optischen Eigenschaften gelöster Körper.* Aus seinen Verss. (vergl. auch Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 145. 289; C. **1907**. II. 2016) zieht Vf. den Schluß, daß das *molekulare Brechungsvermögen* gelöster Körper unter dem Einfluß der Temperatur durch Änderung des Volumens der Lsg. sich ändert und anscheinend stets im gleichen Sinne, wie die Temperatur. Die *Molekulardispersion* ist hingegen in erster Annäherung von der Temperatur unabhängig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1332—34. [22/12.* 1907.].) LÖB.

T. S. Patterson, *Über das Drehungsvermögen in Lösungen.* Abschließende Entgegnung an WALDEN (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2463; C. **1907**. II. 508). Die prozentuale Menge der hydratisierten Molekeln ist nur dann von der Konzentration unabhängig, wenn die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels groß ist gegen die Anzahl der Molekeln der gel. Substanz, also nur in verd. Lsgg. und namentlich in Lösungsmitteln mit niedrigem Mol.-Gew. Die betrachteten Fälle unterscheiden sich aber von diesem Grenzfall oft erheblich. WALDEN dehnt mitunter den Begriff „Parallelismus" zu stark über den landläufigen Sinn hinaus.

Seine „wahrscheinlichen Annahmen“ lassen sich an seinem eigenen Zahlenmaterial ad absurdum führen, wie der Vf. an mehreren Beispielen zeigt. WALDENs Folgerungen über das Mol.-Gew. des Acetyläpfelsäuredimethylesters in sehr verd. Lagg. stehen mit BECKMANNs Unterss. im Widerspruch. Die von WALDEN zur Verteidigung seiner Ansicht herangezogenen Fälle beziehen sich auf ganz andere Verhältnisse und gestatten keinen Vergleich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 113—20. 18/1. 1908. [5/12. 1907.] Glasgow. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. W. Coblentz, *Ultrarote Emissionsspektren.* Der Vf. läßt zwischen Metallen in einer Wasserstoffatmosphäre Lichtbogen übergehen und untersucht das ultrarote Spektrum mit einer empfindlichen RUBENSschen Thermosäule. Er findet keine ultrarote Strahlung. Reine *Kohle* weist in der Gegend von etwa 5 μ kaum selektive Emission auf, wohl aber, wenn Alkalisalze zugegen sind. Reiner ACHESONscher *Graphit* zeigt bei 4,6 μ ein Emissionsmaximum. Sie scheint bei schwacher Stromstärke am stärksten zu sein. Die Emissionsbande des Kohlendioxyds bei 4,3 μ wandert mit steigender Temperatur nach der Seite der großen Wellenlänge. Bei 4,6 μ liegt eine Bande des Kohlenmonoxyds. Jenes Wandern ist also eine Folge der Dissoziation. Warum die Bande bei großen Stromstärken fehlt, ist noch unaufgeklärt. MOLL hat (Proc. Amsterd. Acad. 21. Febr. 1907) die Spektren mit einer besseren, selbsttätig aufzeichnenden Versuchsanordnung untersucht. Er fand bei 4,44 μ eine CO_2-Bande mit und ohne Anwesenheit von Salzen im Bogen. Der Vf. ergänzt MOLLs Beobachtung dahin, daß die Emissionsbanden der *Metalle* bei 0,76 bis 1 μ die intensivsten des Spektrums sind, intensiver als die bei 2—4 μ. (Physikal. Ztschr. **9**. 60—64. 15/1. 1908. [18/11. 1907.] Washington D. C.) W. A. ROTH-Greifsw.

Richard Kempf, *Ein Vorlesungsapparat zur Demonstration der Wassersynthese.* Um die nach unten gerichtete Spitze eines von innen mit durchströmendem W. gekühlten, zur Vergrößerung der Kühlfläche wie ein Faltenfilter geformten Kupferblechkegels brennen eine Anzahl Gasflammen. Das gebildete W. schlägt sich an dem Kegelmantel nieder u. rinnt in raschen, gleichmäßigen Tropfen an der Spitze des Kegels ab. Mit einem kleinen Modellapparat wurden bei Verbrennung von Leuchtgas in $^1/_4$ Stde. über 90 ccm W. gewonnen. Um auch die gleichzeitig gebildete CO_2 nachzuweisen, besitzt der App. am oberen Kegelrande eine schief nach unten gehende Krämpe, unter der sich das Gas staut und durch eine Vorlage mit $Ba(OH)_2$ hindurch abgesaugt werden kann. Der App. ist von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin, zu beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 35—37. Jan. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Strömungen im Wasser infolge Auflösung von Kohlensäure.* Wenn man über ein mit ganz wenig Phenolphthalein und einer Spur NaOH rotgefärbtes W. in hoher Zylinderflasche CO_2 schichtet, so kann man erkennen, daß das Auftreten der farblosen Oberflächenschicht ein Ab- und Aufwärtsströmen hervorruft, bis die gesamte Wassermenge entfärbt ist. Es erklärt sich das mit der bekanntlich vergleichsweise sehr hohen Dichte des CO_2-gesättigten W., z. B. 1,0017 bei 0°. Für die Entfärbung einer ebenso gefärbten Salzlsg. bedarf es unter denselben Bedingungen einer viel längeren Zeit, und Vf. nimmt an, daß hier Diffusion und Konvektion die CO_2 nach unten schafft. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 39. Jan. Dresden.) LEIMBACH.

James Dewar, *Versuche mit Holzkohle und flüssiger Luft.* Vf. berichtet über neue Verss., die zum Teil für Vorlesungen geeignet sind. Kühlt man z. B. eine

nach Art einer Stimmgabel aus Glasrohr geformte Gabel in flüssiger Luft ab und reibt die eine Zinke mit Flanell, so schlägt sich auf diese die Luftfeuchtigkeit in Form eines Miniaturwaldes nieder, während die andere mit einer verhältnismäßig glatten Eisschicht bedeckt wird. Durch Rühren mit einem elektrisch geladenen Glasstab kann man trübe Lsgg. flüssiger Luft klären. Die Unterschiede von Dampfkondensationen, die in verschiedenen Fll. hervorgebracht werden, können leicht mit fl. Luft demonstriert werden. Man bringt die Fll. (CCl_4, H_2O, KOH-Lsg., H_2SO_4) in einer Tiefe von 3 cm in flache Schalen. Läßt man Tropfen von fl. Luft auf deren Oberfläche fallen, so nehmen sie sofort Kugelgestalt an, bewegen sich mit großer Heftigkeit, stoßen gegen die Gefäßwände, prallen wie elastische Kugeln davon ab und lassen einen Schweif von Dampf hinter sich. Für den Vorlesungsversuch ist namentlich *Tetrachlorkohlenstoff* geeignet, die Dampfwolken werden zweckmäßig mit trockener Luft weggeblasen. — Die relative Wärmeleitfähigkeit läßt sich zeigen an Drähten, die durch eine mit engen Löchern versehene Glimmerplatte in ein kelchartiges DEWARsches Glas treten. Es wird dann Eis auf der Oberfläche der Drähte oberhalb der Glimmerplatte niedergeschlagen, umso höher, je besser die Leitfähigkeit ist. Die relativen Leitfähigkeiten sind proportional den Höhen. Ähnlich können die relativen Leitfähigkeiten in einer Wasserstoffatmosphäre beim F. der H_2SO_4 bestimmt werden. — Trockenes *Aluminiumoxyd* absorbiert etwa 70 ccm Luft, bezogen auf 1 g bei Atmosphärendruck; Meerschaum u. Kieselsäure haben bei der Temperatur der flüssigen Luft die gleiche Eigenschaft. Alle Holzkohlenarten besitzen die Absorptionsfähigkeit, am größten solche aus Cocosnußfasern, von denen einzelne Proben bei —185° bis 400 ccm absorbierten. Die Absorptionsfähigkeit kann gemessen werden, wenn man gewogene, geglühte Kohle in einen Kolben bringt, der mit einem über H_2SO_4 abgeschlossenen Luftquantum in Verbindung steht, oder gewogen werden, wenn man Holzkohle an einem Arm einer Wage aufhängt u. flüssige Luft darunter bringt, und die Zunahme durch Gewichtauflegen bestimmt. Schließlich kann man einen Holzkohlefaden so zwischen den Polen eines Elektromagneten aufhängen, daß er zu deren Verbindungslinie senkrecht steht. Durch Absorption der fl. Luft stellt er sich in die Verbindungslinie ein. Nimmt man die Luft weg, so geht er bei Erhöhung seiner Temperatur wieder in die frühere Stellung. — Bei —185° nehmen 6—7 g Holzkohle 620 ccm bei 1, 925 ccm bei 5, 1050 bei 10, 1000 bei 15 Atmosphären auf. Die Absorptionsfähigkeit für Luft kann man an einer Röntgenröhre beobachten, die man mit abgekühlter Kohle im abgeschlossenen Kolben verbindet, wobei man die Röhre leicht zum Leuchten bringen kann. Noch energischer ist die Absorption von *Wasserstoff* statt Luft. *Helium* erwies sich bei einem Radiumvers. als Absorptionsgas nicht so geeignet wie H_2. — Allgemein gültig für die Gasabsorption bei niederer Temperatur sind: Bei Gaszuführung bei konstantem Druck sind Volumen und Temperatur durch eine Hyperbel verknüpft. Wachsen der Drucke bei konstanter Temperatur ist mit dem absorbiertem Volumen ebenfalls hyperbolisch verbunden. Bei konstantem Volumen ist die Kurve für Druck und Temperatur logarithmisch. — Die hypothetischen DD. der okkludierten Gase sind z. B. für CO_2^{-15} 0,7, O_2^{-183} 1,33, N_2^{-193} 1,00, K_2^{-193} 0,06, He^{-258} 0,17. — Statt der bekannten Glasgefäße zum Aufbewahren verflüssigter Gase empfiehlt Vf. solche aus Metall, die mit Hilfe von Holzkohle, die in einem kleinen Hohlraum an der Wand des inneren Gefäßes in dem Raum zwischen den Doppelwandungen angebracht ist, evakuiert werden. — Gasdiffusion in Holzkohle bei niederer Temperatur. Geglühte Holzkohle absorbiert aus überströmender Luft ein sauerstoffreicheres Gas, das beim Austreiben durch Erhitzen 60% O_2 enthält. Läßt man über mit dieser Mischung getränkte Holzkohle H_2 bei —185° gehen, so wird $^1/_3$ O durch H_2 ersetzt. Mit O_2 gesättigte Holzkohle ersetzt $^1/_3$ O_2 durch H_2. Ebenso geschieht der Ersatz von N_2. Geht man von mit

H_2 gesättigter Holzkohle aus, u. läßt man Luft darüber streichen, wird der ganze H_2 ersetzt. (Chem. News **97**. 4—8. 3/1.) MEUSSER.

James Dewar, *Versuche mit Holzkohle und flüssiger Luft.* Chemische Rkk. im hohen Vakuum. Bringt man *Quecksilber* und *Schwefel* je in einen Schenkel eines ∩-förmigen Rohres, so bildet sich ein hohes Vakuum bei der Temperatur der flüssigen Luft auf der Oberfläche des Hg eine Trübung vom Hg-Sulfid. Verändert man das Verbindungsrohr der Schenkel, so tritt das Sulfid an der engen Stelle auf. Die reagierenden Mengen sind äußerst gering. Der Dampfdruck des Hg ist ca. $1^1/_2 \cdot 10^{-6}$ einer Atmosphäre bei 15°, während der des S nur $1 \cdot 10^{-9}$ einer Atmosphäre beträgt. Ein dem vorigen ähnliches Experiment beschreibt Vf., das er mit 2 Ballons ausführte, die durch ein mit Hahn unterbrochenes Rohr verbunden waren. Es scheint, als ob in hohen Vakuen S_2 Moleküle abdissoziieren und mit großer Geschwindigkeit im Verhältnis zum Hg-Dampf sich fortbewegen, auf die Hg-Oberfläche treffen und durch B. der Oberflächenhaut die Verdunstung des Hg beschränken. Der Beweis hierfür wird so geliefert, daß eine auf einer Hg-Oberfläche gebildete Sulfidhaut keinen Nd. von Hg zuläßt, sobald eine Stelle des Gefäßes mit fl. Luft gekühlt wird. Durchbricht man aber die Haut durch Schütteln, so erscheint alsbald der Hg-Nd. mit Sulfid vermischt. — Die *Oxydation* des *Phosphors* unter Leuchten findet bekanntlich in trockenem O bei Atmosphärendruck nicht statt und nur, wenn der O_2-Druck beträchtlich verkleinert wird. Dies kann man gut demonstrieren, wenn man P in einen Ansatz eines umgekehrten Kolbens bringt, der seitlich ein Hg-Manometer hat und am Halse in ein Gefäß mit Holzkohle endet. Kühlt man dieses mit fl. Luft ab, so kondensiert sich der Sauerstoff, und wenn der Druck auf Bruchteile eines mm zurückgegangen ist, tritt das Leuchten ein, um bei weiterer Kondensation wieder zu verschwinden. Ein ähnlicher Vers. läßt sich mit einer Funkenröhre, die statt des Manometers angebracht ist, durchführen. — Trennung der Gase, Neon, Wasserstoff, Helium. Das allgemeine Trennungsgesetz ist, daß, je niedriger der Kp. ist, je flüchtiger oder je weniger kondensierbar das Gas ist, desto geringer ist die Absorption durch Holzkohle. Das läßt sich zeigen an einer Reihe von Funkenröhren, die an ein Holzkohlenrohr angeschlossen sind. Läßt man in das entleerte Gefäßsystem Luft langsam eintreten, wobei man die Kohle mit fl. Luft abkühlt, so wird alles absorbiert, bis im ersten Rohr sich der Druck von Neon durch das Spektrum des Neons bemerkbar macht; bald folgen die anderen Röhren nach. Kühlt man die Neonröhre statt mit fl. Luft mit fl. H_2, so geht die Entladung bald nicht mehr durch. Der Kp. von H_2 ist für He eine Temperatur, die mit dem Kp. von Luft für H_2 korrespondiert u. ca. 5—6° absolut beträgt. Bei der Trennung von Luft von den seltenen Gasen beträgt deren Volumen $^1/_{5000}$ der angewandten Luftmenge. — Krypton u. Xenon lassen sich aus der Luft isolieren, indem man mit in besonderer Weise gereinigte Luft getränkte Holzkohle der fraktionierten Destillation unterwirft, die bei —78° auftretenden Gase besonders auffängt und die Kohlenstoff- und Sauerstoffverbb. aus ihnen entfernt. — Vf. beschreibt ein sehr empfindliches *Thermometer* aus einem Glaskölbchen, gefüllt mit Holzkohle, die mit Luft oder H_2 bei deren Kp.-Temperatur gesättigt worden ist; durch ihre Verdampfung bewegen sie einen Tropfen H_2SO_4 in einer horizontalen Röhre. Der App. kann noch empfindlicher gemacht werden durch ein das Kohlenkölbchen umgebendes größeres, das unten zu einer Öffnung ausgezogen ist, und oben, am Halse seitlich angesetzt, einen Hahn trägt. Dieses Instrument ist bei niederen Temperaturen, besonders wenn die Holzkohle H_2 enthält, äußerst empfindlich, mit He gefüllt, ist es besonders empfindlich gegen strahlende Energie.

Am Schlusse spricht Vf. über *die Konstitution der Holzkohlen*, die alle durch starke Oxydationsmittel Mellitsäure geben, die Vermutung aus, daß sie konstitutionell

aus zwei (in die Ebene projiziert) konzentrischen Ringen bestehen. (Chem.-News 97. 16—19. 10/1.) MEUSSER.

Anorganische Chemie.

A. Lebedew, *Wirkung hochgespannter Wechselströme auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch kolloidales Platin.* Leitet man den Sekundärstrom eines Induktionsapparats mittels Platinelektroden in Lsgg. von kolloidalem Pt (nach BREDIG hergestellt) und H_2O_2, so findet eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, gegenüber der Rk. ohne Stromdurchgang statt. In Ggw. von NaOH wächst bei erheblich verringertem elektrischen Widerstand die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Verss., bei 25° ausgeführt, geben mit u. ohne Strom befriedigende Konstanten. Die experimentellen Einzelheiten, sowie die hypothetischen Darlegungen sind im Original einzusehen. Im wesentlichen nimmt Vf. an, daß durch die Wirkung des Stromes eine Änderung im Zustand der aktiven Oberfläche des Kolloids (Oberflächenspannung) hervorgerufen wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 56—75. 20/1. [5/4. 1907.] Heidelberg.) LÖB.

Alexander Smith u. C. M. Carson, *Über den amorphen Schwefel. V. Das System Schwefel-Jod.* (IV. Mitteilung: Ztschr. f. physik. Ch. 57. 685; C. 1907. I. 927; vgl. auch Ztschr. f. physik. Ch. 54. 276; C. 1906. I. 635.) In den früheren Unterss. über das Verhalten von Schwefel zu Jod war nicht berücksichtigt worden, daß fl. S aus zwei Formen besteht, u. war das System als ein gewöhnliches binäres behandelt worden. Die Vff. prüften die Frage nun unter Berücksichtigung der Beziehungen von S_λ und S_μ. Das Gleichgewicht $S_\lambda - S_\mu$ wird bei 150° durch wechselnde Jodmengen in folgender Weise verschoben:

Jod (Tle. auf 100 Tle. S)	0,00	0,01	0,1	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
% unl. S (S_μ)	6,7	8,16	8,90	10,52	12,26	13,79	15,85	16,47	17,86

Bei 25 Tln. Jod (auf 100 Tle. S) bildeten sich zwischen 14,6 u. 18,4% S_μ, bei 40 Tln. Jod 13,9—18,8; bei den höchsten Werten von Jod verschiebt ein Mehr an Jod über 5 Tle. auf 100 Tle. S hinaus das Gleichgewicht nicht mehr beträchtlich. Die Vff. haben die Bedingungen des Systems auch in einem Dreiecksdiagramm wiedergegeben. — Die S_λ-S_μ-Gehalte in Schwefelgemischen, die 2% Jod enthalten, bei verschiedenen, über dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen, enthält folgende Tabelle:

Temperatur	120°	150°	165°	220°	310°	448°
% unl. S (S_μ) ohne Jod	—	6,7	14,0	29,4	32,6	34,1
Dasselbe mit 2% Jod .	5,3	13,8	24,1	47,0	54,2	62,7

Für größere Jodmengen läßt sich der S_μ-Gehalt in fl. Gemischen nicht feststellen. — Weiter bestimmten die Vff. die Gefrierpunkte von Gemischen aus S u. J von bekannter Zus. nach einem im Original angegebenen Verf. Der eutektische Punkt ergab sich bei 65,6°, die Zus. des bei dieser Temperatur erstarrenden Gemisches zu 51 Tln S und 48,9 Tln. Jod. Die ganze M. erstarrte beim eutektischen Punkte, es bilden sich also weder Verbb., noch feste Lagg. — Zur Best. des S_λ- u. S_μ-Gehaltes in fl. Jod-Schwefel-Gemischen bei den Gefrierpunkten kühlten Vff. die geschmolzenen Gemische bis auf $^1/_2$° über den jeweiligen Gefrierpunkt ab, schreckten dann in Eis ab und extrahierten mit CS_2; es ist in solchen Gemischen jedenfalls nicht weniger S_μ anwesend. — Die Vff. geben noch das System in einem Schwefeldiagramm, verbessern ein früher (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 702; C. 1907. I. 927)

entworfenes Diagramm u. gehen auf die Kritik von HOFFMANN u. ROTHE (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 448; C. **1907**. II. 512) ein. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 200—8. 26/11. 1907. Chicago. Lab. f. physik. u. allgem. Chemie d. Univ.) BLOCH.

Alexander Smith und **R. H. Brownlee**, *Über den amorphen Schwefel. VI. Gefällter Schwefel.* Der Inhalt dieser Abhandlung ist im Referat nach BROWNLEE (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1032; C. **1907**. II. 1303) enthalten. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 209—26. 26/11. 1907.) BLOCH.

G. Athanasiadis, *Das Verhältnis der Beleuchtung zum Leitungsvermögen des Selens.* Für die Abhängigkeit des Widerstandes des Selens von der Belichtung sind verschiedene Formeln vorgeschlagen worden. (HOPIUS, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 581; C. **1904**. I. 631; HESEHUS, ibid. **35**. 661; **37**. 221; C. **1904**. I. 631; **1906**. I. 732.) Zu ihrer Prüfung beleuchtet der Vf. eine Selenzelle, die im Dunkeln einen Widerstand zwischen 25000 u. 40000 Ohm hatte, mit einer 16 kerzigen Glühlampe; die Lichtintensität wurde durch Variation des Abstandes zwischen 10 u. 150 cm verändert. Zwischen je 2 Messungen des Widerstandes wurde die Zelle 50—60 Stdn. im Dunkeln gehalten. Bedeutet k das Leitungsvermögen des Selens, i die Lichtintensität, so gilt die Gleichung: $i = k(k - a)b$, a u. b sind Konstanten. Dieselbe Gleichung gilt auch für farbiges Licht, doch sind die Zahlenwerte von a u. b von der Wellenlänge des Lichtes abhängig. Die größte Empfindlichkeit liegt im Rot, etwa bei 0,7 μ. Nach Abstellung des Lichtes nimmt der Widerstand erst rasch, dann sehr langsam zu, nach 50—60 Stdn. ist die Wrkg. des Lichtes verschwunden. (Ann. der Physik [4] **25**. 92—98. 17/1. 1908. [5/12. 1907.].) SACKUR.

G. Linck, *Über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsen-Gruppe.* (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 881; C. **99**. I. 1061.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über die in der Literatur beschriebenen *Modifikationen des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts* und bemängelt die von REPPERT (Diss., Halle) kürzlich mitgeteilten DD. verschiedener Modifikationen des Arsens bezüglich der Ausführung der Bestst., der Auswahl der Zahlen unter den wenig übereinstimmenden Werten, sowie bezüglich der Extrapolation auf 0° (aus der D. des regulären Arsens bei verschiedenen Temperaturen würde sich ein unmöglich hoher Ausdehnungskoeffizient ergeben), sowie die Umwandlungspunktbestst. Vf. hält es aber doch für möglich, daß seine frühere Voraussage nicht ganz richtig ausgefallen ist, einerseits weil Vf. inzwischen vielfach die Erfahrung gemacht, daß sich das erste oder letzte Glied einer eutropischen Reihe etwas abweichend verhält, andererseits weil nach Unterss. seines Schülers MÖLLER (Veröffentlichung demnächst) der *krystallisierte, rote Phosphor* (HITTORFscher *Phosphor*) optisch zweiachsig und höchst wahrscheinlich monoklin ist. Vf. folgert weiter, daß auch das *graue Arsen* (*Arsenspiegel*) monoklin ist und übereinstimmt mit dem für monoklin gehaltenen *Arsenolamprit*. Nach MÖLLER scheint *amorpher, roter Phosphor* zu existieren. Die gegenwärtige Kenntnis der Gruppe stellt Vf. schließlich tabellarisch dar. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 393—400. 18/1. 1908. [5/12. 1907.] Jena. Mineral-Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

C. Runge, *Über die Spektren der Alkalien.* A. BERGMANN hat (Dissertation, Jena 1907) im *ultraroten* Spektrum von *Kalium, Rubidium* u. *Caesium* je eine neue Serie entdeckt, die zu den ersten Nebenserien in ähnlicher Beziehung steht, wie die zweiten Nebenserien zu den Hauptserien. Bezeichnet man mit E_1, E_2 die Schwingungszahlen der Stellen, wo die beiden Linien der Paare der Nebenserien auslaufen, und mit E die Schwingungszahl der Stelle, wo die neue Serie ausläuft, so liefern $E_1 - E$ und $E_2 - E$ sehr nahe die Schwingungszahlen des ersten

Linienpaares der ersten Nebenserie. Bezüglich der weiteren Folgerungen sei auf das Original verwiesen. (Physikal. Ztschr. **9**. 1—2. 1/1. 1908. [2/12. 1907.] Göttingen.)
W. A. Roth-Greifswald.

Hans Mikusch, *Das System $ZnO—CO_2—H_2O$.* Zur Ermittlung der chemischen Individualität der zahlreichen, in der Literatur beschriebenen *basischen Zinkcarbonate* untersuchte Vf. einerseits den *Aufbau* derselben *aus Zinkhydroxyd* (hergestellt aus dem Nitrat durch Fällen mit CO_2-freier NaOH) und *Kohlensäure* in wss. Lsg. [wegen der geringen Löslichkeit in W. wurde 2-n. Natriumacetatlsg., in welche zuvor 1 Stunde CO_2 eingeleitet wurde, verwendet; Fl. und Bodenkörper wurden nach Eintritt des Gleichgewichtes (Schütteln im Thermostaten bei 25°, 50°, 100°) analysiert, und der Bodenkörper immer wieder mit neuer Lsg. geschüttelt], andererseits den Gang der *Hydrolyse von neutralem, krystallisiertem Zinkcarbonat*, $2ZnCO_3 \cdot H_2O$ (hergestellt aus Zinklsg. durch Fällen und Digerieren mit Ammoniumcarbonat), und kam zu einer Bestätigung der Ansicht Krauts (Ztschr. f. anorg. Ch. **13**. 1; C. **96**. II. 863), daß nur das Salz $5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$ existiert. Alle zwischen diesem und dem neutralen Zinkcarbonat liegenden Salze sind als Gemenge, bezw. feste Lsgg. aufzufassen. Die Löslichkeit zeigt mit zunehmendem Ab-, bezw. Aufbau einen deutlichen Sprung in der Zus. der Lsg., sobald der Bodenkörper die Zus. 0,4 Mol. CO_2 auf 1 Mol. ZnO erhält. Näheres siehe im Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 365—74. 18/1. 1908. [16/11. 1907.] Brünn. Lab. f. allgem. u. analyt. Chem. d. techn. Hochschule.) Groschuff.

G. Wyroubow, *Über die Doppelnitrate der Alkalimetalle und Cererden.* (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. **29**. 324; C. **1907**. I. 791.) $3CeON_2O_5, 2RbON_2O_5, 8H_2O$ erhält man bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 oder bei 30—40° in schönen Krystallen, die bei 80° schmelzen, bei 100° ihr gesamtes W. abgeben u. vollkommen isomorph dem entsprechenden Ammoniumsalz sind (1,2298 : 1 : 0,9910, $\beta = 101° 16'$). — $3LaON_2O_5, 2RbON_2O_5, 8H_2O$ bildet die besten Krystalle bei 15—20° über H_2SO_4 und ist gleichfalls dem entsprechenden Ammoniumsalz vollkommen isomorph (1,2349 : 1 : 0,9888, $\beta = 101°$). — $3DiON_2O_5, 2RbON_2O_5, 8H_2O$, sll. u. zerfließlich, daher bei möglichst niedriger Temperatur darzustellen, gibt auch bei 100° sein ganzes W. ab (1,2276 : 1 : 1,0133, $\beta = 100° 29'$). — Die beschriebenen Salze entsprechen also den Ammoniumsalzen vollkommen (über die optischen Eigenschaften siehe das Original), aber nur Rb ersetzt NH_4 ohne Änderung des Krystallnetzes, wie sich im folgenden zeigt. — $3CeON_2O_5, 2Cs_2ON_2O_5, 5H_2O$ entsteht zwischen 15 und 40°, nachdem sich erst lange allmählich wieder verschwindendes NO_3Cs abgeschieden hat, die Krystalle sind beständiger als die des Rb-Salzes, denselben aber sonst ähnlich (1,2052 : 1 : 0,9816, $\beta = 103° 41'$), nur die optischen Eigenschaften weichen von denen der Hydrate mit $8H_2O$ ab (siehe Original). — $3LaON_2O_5, 2Cs_2ON_2O_5, 5H_2O$, ein wenig löslicher als das vorige, gibt bei 100° sehr langsam sein W. ab, 1,3052 : 1 : 0,9663, $\beta = 103° 26'$. — Das entsprechende Didymsalz ist so ll., daß es weder gemessen, noch analysiert werden kann. — $3LaON_2O_5, 2K_2ON_2O_5, 4{,}5H_2O$, gibt bei 110° sein W. ab, zerfließlich, rhombisch (hemimorph), starke Doppelbrechung. — $3LaON_2O_5, 2Na_2ON_2O_5, 3H_2O$ hält sein W. auffallend fest, 1 Mol. geht bei 120°, die anderen erst kurz vor dem Schmelzen weg, ll., zerfließlich, monoklin, 1,9970 : 1 : 0,767 75, $\beta = 90° 32'$. — *Pyridinsalz*, $3CeON_2O_5, 2(C_5H_5NH)_2ON_2O_5, 7H_2O$, große, zerfließliche, von den vorhergehenden völlig abweichende Krystalle, die bei 100° ihr W. abgeben. Rhombische, sehr zerbrechliche, optisch nicht untersuchbare Platten u. Säulen (0,9536 : 1 : 2,2286). — Die genannten Salze mit Ausnahme desjenigen des Na bilden, wenn man ihre Lsgg. bei über 70° eindampft, schöne reguläre (Rhombendodekaeder mit Oktaeder), wasserfreie Krystalle, die isotrop, aktiv, aber aus ihrer Mutterlauge nur isolierbar sind, wenn sie bei ihrer

Bildungstemperatur mindestens 48 Stdn. getrocknet werden, andernfalls bedecken sie sich sofort mit Krystallen eines Hydrats, und zwar augenscheinlich dessen mit $5H_2O$. Die Zus. dieser Anhydride wurde nicht genau für alle Fälle ermittelt, es ergab sich aber, daß das auf irgend eine Weise entwässerte Salz im allgemeinen sich als ein Doppelsalz ($R^{II}ON_2O_5NO_2R^I$) und das Alkalinitrat ausscheidet. Sowohl die morphologischen wie optischen Eigenschaften dieser Verbb. können mit unseren jetzigen unzulänglichen Vorstellungen vom Bau der Doppelsalze nicht erklärt werden. Besonders der fehlende Isomorphismus zwischen den Cs-Verbb. einerseits und den Rb- und NH_4-Verbb. andererseits ist rätselhaft. Fügt man zu dem Lanthancaesiumsalz wachsende Mengen des Lanthanammoniumsalzes, so ändert sich das Verhältnis $LaO : H_2O$ steigend, bis das letztere die Hälfte der Mischung ausmacht und ist dann $3LaO : 8H_2O$. Daraus ist zu schließen, daß in Cs-reichen Gemischen jedes Salz seine eigene Hydratation behält und erst von einem gewissen Verhältnis ab das Cs-Salz die Hydratation des NH_4-Salzes annimmt (vergl. Bull. Soc. franç. Minéral. **29**. 77; C. **1906**. I. 1673). Alle diese Gemische haben die Gestalt der Ammoniumverb., die für die Caesiumverb. charakteristische Fläche (021) fehlt ihnen. Aus Mischungen der La, K- und der La-NH_4-Verb. erhält man zwei Krystallarten, ist $LaO : H_2O = 3 : 4{,}5$, so sind die Krystalle gleich denen der entsprechenden, reinen NH_4- und Rb-Verbb., ist aber das Verhältnis gleich $3 : 8$, so resultiert die Gestalt der reinen entsprechenden K-Verb. Von jeder dieser Mischsalzgruppen wird eine Reihe von Analysen gegeben. — Wenn Vf. früher (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 105; C. **1901**. I. 494, sowie Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 36) aussprach, daß bei Erscheinungen von Übersättigung entweder andere Hydrate oder Polymorphieverhältnisse vorlägen, so zeigte sich oben, daß ein Doppelsalz sich bei einer ziemlich bestimmten Temperatur (gegen 70°) in ein Gemisch eines anderen Doppel- und eines einfachen Salzes umwandelt, ein Gemisch, das bis zu relativ niedrigen Temperaturen stabil bleiben kann, bei hinreichender Temperaturerniedrigung aber oder beim Impfen mit dem Hydrat direkt wieder das ursprüngliche Salz liefert. Es eröffnet sich hieraus die Möglichkeit, daß die Einw. der Impfkeime nicht bloß eine physikalische, sondern zugleich eine chemische sein kann. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 299—323. Nov.-Dez. 1907.) HAZARD.

F. D. Chattaway, *Ein Verfahren zum Niederschlagen von Kupfer auf Glas aus wässerigen Lösungen als dünne, stark reflektierende Haut, also die Herstellung eines Kupferspiegels.* Vff. bespricht die Verff., die zur Erzeugung von Spiegeln durch Ndd. aus wss. Lagg. geführt haben, u. beschreibt seine Erfahrungen zur Herst. von Kupferspiegeln (vgl. Chem. News **96**. 85; C. **1907**. II. 1314). Besonders hat sich *Phenylhydrazin* als Reduktionsmittel bewährt, das man zweckmäßig folgendermaßen verwendet. Man erhitzt 1 Teil frisch destilliertes Phenylhydrazin mit 2 Tln. W., bis eine klare Lsg. entstanden ist. Dazu gibt man ca. die Hälfte einer w. gesättigten Lsg. von Kupferhydroxyd in starkem NH_3. Dabei wird N_2 frei und Cuprohydroxyd in Lösung gebildet. Dazu gibt man eine heiße 10%ige Lsg. von Kaliumhydroxyd, bis ein leichter dauernder Nd. von Cu(OH) entstanden ist. Mit dieser Lsg. wird das sehr gut gereinigte Glasgefäß gefüllt und dann erhitzt. Vf. erwähnt den sehr großen Einfluß, den bei dem Prozeß die Glasoberfläche auf den Nd. ausübt. (Chem. News **97**. 19—21. 10/1.) MEUSSER.

R. F. Weinland u. **L. Storz**, *Über eine Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür auf nassem Wege.* (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 272; C. **1907**. II. 782.) Nachzutragen ist: In anderer Weise als bei Pyrit und Markasit verläuft die Einw. von Natriumarsenit auf *Magnetkies*, *Ferrisulfid* (Fe_2S_3) und *Ferrosulfid*. Es findet hier keine Reduktion statt, sondern unter Einw. des W. entstehen beim Erhitzen

H_2S und eine Sauerstoffverb. des Fe; durch den H_2S wird ein Teil des Arsenits in Sulfarsenit verwandelt. Dagegen erleiden ZnS, CdS, PbS, Bi_2S_3 u. HgS bei gleicher Behandlung keine Veränderung. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 429—32. 18/1. 1908. [12/12. 1907.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

W. Herz u. **Arthur Guttmann**, *Über Wismutoxydulverbindungen. II.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 63; C. **1907**. I. 1177.) *Wismutchlorür.* Vf. stellt durch Aufnahme der Erstarrungskurve von Bi-$BiCl_3$-Gemischen fest, daß die Kurve bei dem Verhältnis $1\,BiCl_3 : {}^1/_2\,Bi$ eine Spitze zeigt, also beim Zusammenschmelzen $BiCl_2$ entsteht. *Wismut*, F. 267°, D. 9,75, *Wismutchlorid*, F. 227°, D. 4,48, $BiCl_3$ (lange, schwarze, metallglänzende Nadeln), F. 163°, D. 4,85—4,88 (D. eines Gemisches von $BiCl_3 + {}^1/_2\,Bi$ 5,18). — Beim Überleiten von HCl über Wismutoxydul (hergestellt nach TANATAR) bei 110—120° erhielt Vf. eine graphitähnliche M. von annähernd der Zus. des $BiCl_2$, welche aber wegen der D. (5,1—5,2) als Gemenge aus $BiCl_3$ u. Bi anzusehen ist; erst nach dem Schmelzen wird das Chlorür (D. 4,76) erhalten.

Nachtrag zum *Wismutsulfür.* Da die D. des nach SCHNEIDER hergestellten Prod. mit der für ein Gemenge aus $Bi_2S_3 + Bi$ zusammenfällt, muß dieses ebenso wie das bei dem Vers. mit HCl erhaltene Prod. als Gemenge angesehen werden.

Wismutbromür. Die Erstarrungskurve der $BiCl_2$-Bi-Gemische zeigte bei $BiCl_2$ (blätterig-krystallinisch, grauschwarz; F. 198°, D. 5,9; D. eines äquivalenten Gemenges 6,07) ebenfalls eine Spitze. — *Wismutbromid*, F. 215°, D. 5,604. — Beim Überleiten von HBr bei 180° über Wismutoxydul wurde eine schwarze, metallisch glänzende, hygroskopische M. von schwankender Zus. erhalten.

Wismutjodür, BiJ_2 (durch Zusammenschmelzen von $2\,BiJ_3 + 1\,Bi$ hergestellt), metallglänzend, krystallisiert; gegen W., verd. SS. (im Gegensatz zu $BiCl_2$ u. $BiBr_2$) ziemlich beständig; zers. sich beim Erhitzen unter Jodabscheidung; D. 6,5 (D. eines äquivalenten BiJ_3-Bi-Gemenges 6,06). — *Wismutjodid*, D. 5,65. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 422—28. 18/1. 1908. [11/12. 1907.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Seth E. Moody, *Die Hydrolyse von Ammoniummolybdat in Gegenwart von Jodiden und Jodaten.* Kocht man *Ammoniummolybdat* mit einer KJ-KJO_3-Lsg. unter Übertreiben des freiwerdenden Jods, so wird so viel Jod in Freiheit gesetzt, als der gesamten in dem Salz vorhandenen Molybdänsäure entspricht. Fängt man das abdestillierende Jod in einer neutralen KJ-Lsg. auf und titriert dann mit Thiosulfat, so lassen sich allerdings nur ${}^4/_7$ der so berechneten Menge nachweisen (vgl. GLASMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 193; C. **1905**. I. 694), da das mit übergehende Ammoniak ${}^3/_7$ des Jods wieder in Jodid u. Jodat umsetzt. Durch Vorlegen von angesäuerter KJ-Lsg. aber findet man die Gesamtmenge des in Freiheit gesetzten Jods (Amer. Journ. Science, SILLIMAN **22**. 379; Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 281; C. **1907**. I. 393. 695). Die Annahme von GLASMANN, daß gewöhnliches Ammoniummolybdat in neutrales Salz und freie Säure hydrolysiert wird, ist demnach unrichtig. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 76—78. Januar. Univ. von Wisconsin. Madison.) MEISENHEIMER.

H. Copaux, *Chemische und krystallographische Untersuchung eines Silicomolybdats von Kalium und Silber.* (Fortsetzung von Ann. Chim. et Phys. [8] **7**. 118; C. **1906**. I. 533.) Löst man in 180 ccm W. 20 g Kaliumsilicomolybdat, 15 g Silicomolybdänsäure und 5,5 g krystallisiertes Silbernitrat, so entsteht nach einigen Stunden ein weißer, voluminöser, sehr leichter Nd., nach dessen Abfiltrieren scheiden sich beim Abdampfen über Schwefelsäure (bei 18—20° und gewöhnlichem Druck) allmählich rote, glänzende, häufig stark gestreifte Krystalle ab, von denen ASCH (Ztschr. f. anorg. Ch. **28**. 273; C. **1901**. II. 1301) schon kleine Quantitäten erhalten hatte.

Dieselben haben die Zus. $2(SiO_2 \cdot 12\,MoO_3) \cdot 3\,Ag_2O \cdot K_2O + 14\,H_2O$, sehen rot aus wie Kaliumdichromat oder Wulfenit, sind luftbeständig, zersetzen sich aber teilweise in W. und sind triklin, 1,0073 : 1 : 0,9840, $\alpha = 100°\,26'$, $\beta = 92°\,30'$, $\gamma = 88°\,8'$. — Bisweilen entsteht auch aus derselben Lsg. das Hydrat $2(SiO_2 \cdot 12\,MoO_3) \cdot 3\,Ag_2O \cdot K_2O + 22\,H_2O$ in gelben, krystallinen, beständigen Krusten. — Das Hydrat $2(SiO_2 \cdot 12\,MoO_3) \cdot 3\,Ag_2O \cdot K_2O + 30\,H_2O$ bildet sich, wenn man die Temperatur beim Abdampfen auf 12—14° heruntersetzt. Es scheidet sich in kleinen, gelben, sehr klaren, triklinen Krystallen ab, die an der Luft in das Hydrat mit $14\,H_2O$ übergehen. 0,5919 : 1 : 0,4832, $\alpha = 98°\,44'$, $\beta = 95°\,10'$, $\gamma = 80°$. — Bei der Analyse umgeht man die Schwierigkeit, die Molybdänsäure in Ggw. von Ag wägbar zu machen, dadurch, daß man die Substanz zunächst mit trockenem Chlornatrium fein pulvert. Man erhält dann aus der salpetersauren Lsg. abfiltrierbares Silberchlorür und verfährt hierauf wie gewöhnlich, indem man die Molybdänsäure in der Hitze mit Chlorwasserstoffgas verflüchtigt. Entfernt man nicht zunächst das Ag, so wird die M. teigig und HCl kann nicht einwirken. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 292—99. Oktober-November 1907.) HAZARD.

G. Wyroubow, *Über die Silicowolframate des Indiums.* Vf. bestätigt durch seine Unterss., daß das Indium ein eine Sonderstellung einnehmendes Sesquioxyd bildet. Das Metall wurde in HNO_3 gelöst, die theoretisch erforderliche Menge reine Silicowolframsäure zugesetzt, die Lsg. auf dem Wasserbade abgeraucht, der Rückstand mit W. aufgenommen u. bei 15° über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Es entstanden sehr klare, leicht verwitternde, vollkommen isotrope, regelmäßige Oktaeder von $3(12\,WO_3, SiO_2), 2\,In_2O_3, 93\,H_2O$. Fügt man zur neutralen Lsg. etwas Salpetersäure und raucht bei 25—40° ab, so erhält man schlecht entwickelte Krystalle von $3(12\,WO_3, SiO_2), 2\,In_2O_3, 63\,H_2O$, das kein Analogon hat. Dasselbe ist triklin und gibt etwa 0.6025 : 1 : 0,7864, $\alpha = 90°\,12'$, $\beta = 85°\,10'$, $\gamma = 106°\,3'$. Aus der sehr sauren Mutterlauge dieses Salzes erhält man an der Luft manchmal große Krystalle von $3(12\,WO_3, SiO_2), 2\,In_2O_3, 12\,WO_3, SiO_2, 2\,H_2O, 80\,H_2O$. Dasselbe hat unter den Sesquioxyden kein Analogon, ist aber RECOURAS Chrom- u. Eisenschwefelsäuren, $Cr_2O_3, 3\,SO_3H_2SO_4$ u. $Fe_2O_3, 3\,SO_3H_2SO_4$, sehr ähnlich. Es ist monoklin (0,9552 : 1 : 0,65435) u. schlecht meßbar. (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. **19**. 219; **28**. 201; C. **98**. II. 90; **1905**. II. 1824.) (Bull. Soc. franç. Minéral **30**. 277—82. Oktober-November. 1907.) HAZARD.

G. Griner und **G. Urbain**, *Über das Bauxium von Bayer.* Vff. haben das Bogenspektrum des von BAYER im französischen Bauxit aufgefundenen, angeblich neuen Elementes (Chem.-Ztg. **18**. 671; C. **94**. I. 1143) studiert u. gefunden, daß das Bauxium ein Gemisch von Vanadium u. Wolfram ist, verunreinigt durch Spuren von Mo, Cu, Bi, Pb, Ca u. Na. Vff. führen den Irrtum BAYERs darauf zurück, daß BAYER von dem Wert des Ammoniumvanadats als Mittel zur Abscheidung des V aus seinen Lsgg. u. von der Unlöslichkeit der Wolframsäure zu sehr überzeugt war und sich dann, in dem Glauben, das V u. W. aus der Fl. entfernt zu haben, von der Farbe der letzteren täuschen ließ. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1158—63. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

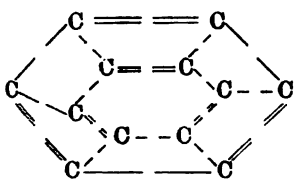
W. Guertler, *Bemerkungen zu dem Gesetz von Matthiessen, betreffend den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Metallegierungen. I.* (Cf. Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 397; **54**. 58; C. **1907**. I. 326; II. 383.) Nach MATTHIESSEN verhält sich die nach der Mischungsregel berechnete Leitfähigkeit einer Legierung zur beobachteten wie der ebenso berechnete Temperaturkoeffizient zum beobachteten. Gegen dieses Gesetz, das der Vf. bei seinen Unterss. im großen ganzen bestätigt

fand, hatte BARUS 1888 Widerspruch geltend gemacht. BARUS hatte selbst für niedrigprozentige Legierungen ein Gesetz aufgestellt, das ebenfalls mit den Beobachtungen im Einklang ist. Beide Gesetze sind sich nach gewissen Umformungen sehr ähnlich. Die Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. Der Vf. schließt, daß in den von BARUS gegebenen Gesetzmäßigkeiten, die er als einfachere Näherungsgleichungen bezeichnet, kein Widerspruch gegen MATTHIESSENS Resultate vorliegen, sondern eine Bestätigung derselben. Es empfiehlt sich, den Temperaturkoeffizienten etwas anders zu definieren, als jene beiden Forscher es getan haben.

Man muß bei den Metallegierungen wohl zwischen den Fällen unterscheiden, wo Mischkrystalle auftreten, und denen, wo diese fehlen. Die vier von BARUS als Ausgangsmetall gewählten Metalle sind hervorragende Mischkrystallbildner. Und nur für solche gelten BARUS' Formeln. Die Gesetzmäßigkeit von MATTHIESSEN ist allgemein gültiger und exakter. (Physikal. Ztschr. **9**. 29—36. 1/1. 1908. [Sept. 1907.] Wetzlar.) W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

H. Stanley Redgrove, *Bemerkung über die Konstitution des Kohlenstoffmoleküls vom Standpunkt der Thermochemie.* DEWAR hatte in seiner Veröffentlichung über flüssige Luft und Holzkohle (vgl. S. 706) die Vermutung ausgesprochen, daß in der Holzkohle die Konstitution des Mol. auf die Ebene projiziert wie nebenstehend gebaut sei, Vf. untersucht die Frage, ob diese Formel mit den thermochemischen Daten vereinbar sei, findet aber beträchtliche Differenzen. Die Formel ist abgeleitet von der KÉKULÉschen u. der Tatsache, daß durch Oxydation der Kohle Mellitsäure entsteht. Der Fehler wird geringer, wenn man annimmt, daß nur zwei Kohlenstoffringe kondensiert sind, und die Verbrennungswärme gleich zwei Benzolringen = 63 setzt. Aber auch dann stimmen die berechneten Werte mit den von THOMSEN gefundenen nicht, ebensowenig, wenn man andere Formulierungen (CLAUS, LADENBURG) zugrunde legt. (Chem. News **97**. 37. 24/1. London. Polytechnic. Regent Street.) MEUSSER.



G. Ciamician, *Chemie im Raume.* Gegenüber der Reklamation von PATERNÒ (S. 615) weist Vf. darauf hin, daß er in seinem Aufsatze über die „Probleme der organischen Chemie" gar keine Geschichte der Stereochemie habe geben wollen, u. daß er daher den Namen PATERNÒs, dessen Arbeiten er durchaus kennt, nicht erst habe anzuführen brauchen. So wird es ja, wenn man im allgemeinen von dem periodischen System spricht, genügen, die Namen von LOTHAR MEYER und MENDELEJEFF anzuführen ohne diejenigen ihrer vielen Vorgänger. Deshalb glaubt Vf. auch PATERNÒ kein Unrecht zugefügt zu haben, wenn er in seinem Aufsatze (l. c.) geschrieben, daß der Begriff des tetraedrischen Kohlenstoffatoms von LE BEL und VAN'T HOFF entwickelt worden ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 3—4. 5/1.) ROTH-Cöthen.

Bror Holmberg, *Über Antimon- und Zinnthioglykolsäuren.* Der Vf. hat chloressigsaures Natrium mit Sulfosalzen des Sb, As und Sn umgesetzt, statt der erwarteten Mercaptidsäuren aber nur Spaltungsprodukte derselben erhalten. Seine Resultate faßt er so zusammen: *Sulfantimoniat*, $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, gibt mit *chlor-*

essigsaurem Natrium Metasulfantimonit u. Salz der Dithioglykolsäure. In derselben Weise reagiert *Sulfarsenat*, Na_3AsS_4:

$$2NaO_2C\cdot CH_2Cl + Na_3Sb(As)S_4 = (NaO_2C\cdot CH_2)_2S_2 + 2NaCl + NaSb(As)S_2.$$

Natriummetasulfantimonit wird wegen seiner Unlöslichkeit der weiteren Einw. des Chloracetats entzogen und beim Waschen mit viel reinem W. in lösliche Sulfantimonite u. Sb_2S_3 hydrolysiert. *Methyljodid* u. *Äthylenbromid* geben mit *Natriumsulfantimoniat* die entsprechenden Disulfide. Das fünfwertige Sb verhält sich also organischen Sulfhydraten gegenüber wie dreiwertiges Au; es wird reduziert unter Oxydation des organischen Restes zu Disulfid. — *Sulfantimonit*, Sb_2S_3 + K_2S-Lsg., gibt mit *chloressigsaurem Natrium* Metasulfantimonit u. Salz der Thiodiglykolsäure, *Sulfostannat*, Na_2SnS_3, gibt Zinnsulfid und Salz der Thiodiglykolsäure:

$$2NaO_2C\cdot CH_2Cl + Na_2SnS_3 = 2NaCl + (NaO_2C\cdot CH_2)_2S + SnS_2.$$

Eine *Antimontrithioglykolsäure*, $(HO_2C\cdot CH_2S)_3Sb$, scheint nicht darstellbar zu sein. *Antimontrichlorid* gibt mit *Thioglykolsäure* die Verb.:

$$HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot Sb\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot S$$

von Klason und Carlson (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 737; C. **1906**. I. 1089) oder Ramberg (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1356; C. **1906**. I. 1871). *Zinnchlorid* gibt mit Thioglykolsäure *Dichlorzinndithioglykolsäure*, $(HO_2C\cdot CH_2S)_2SnCl_2$, die von Wasser zu *Dihydroxyzinndithioglykolsäure*, $(HO_2C\cdot CH_2S)_2Sn(OH)_2$, hydrolysiert wird.

Dithioglykolsäure (*Disulfidessigsäure*); weiße Blättchen (aus 1 Tl. Essigester + 9 Tln. Bzl.), F. 108—109°. — *Thiodiglykolsäure* (*Sulfidessigsäure*); weiße Krystalle (aus Essigester + Bzl.), F. 128—129°. — *Antimonthioglykolsäure* von Klason, $HO_2C\cdot CH_2S\cdot Sb<^{O\cdot CO}_{S\cdot CH_2}$, gelbliche, dicke Prismen (aus h. W.). — *Dichlorzinndithioglykolsäure;* aus $SnCl_4$ und Thioglykolsäure in Ä. oder CCl_4; weiße, weiche, an der Luft zerfließliche Krystalle, unzers. l. in W., zerfällt aber beim Verdünnen in HCl und Dihydroxyzinnthioglykolsäure; gibt mit absol. A. den *Ester* $(C_2H_5O_2C\cdot CH_2S)_2\cdot SnCl_2$; er entsteht auch aus $SnCl_4$ u. Thioglykolsäureester; weiße Prismen, F. 157 bis 158°; swl. in k. A. — *Dihydroxyzinndithioglykolsäure*, entsteht aus einer durch Sättigen von Natriumstannatlsg. mit H_2S hergestellten Sulfostannatlsg. und chloressigsaurem Natrium, die Darst. erfolgt am besten durch Zers. der Dichlorzinndithioglykolsäure mit viel W. Grobkrystallinisches Pulver, swl. in W., ll. in kons. HCl unter teilweiser Zers. in Thioglykolsäure und $SnCl_4$ und B. von Dichlorzinndithioglykolsäure; wird beim Erwärmen mit verd. HCl in $SnCl_4$ und Thioglykolsäure, durch kleine Mengen freies Alkali in Thioglykolsäure und Zinnsäure zers. Von H_2S wird das Sn vollständig als Sulfid gefällt; verliert bei 120° Spuren von W. — $(NaO_2C\cdot CH_2S)_2Sn(OH)_2 + 6H_2O$; wasserhelle Krystalle, die beim Aufbewahren undurchsichtig werden; zers. sich beim Erwärmen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 385—92. 18/1. 1908. [27/11. 1907.] Lund. Univ.-Lab.) Bloch.

A. Reychler, *Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften des Formaldehyds.* 13 g W., 2 ccm n. KOH u. 10 g *Trioxymethylen* liefern bei 3 Min. langem Erhitzen auf 80—83° eine ziemlich klare Fl., die sich beim Abkühlen auf 20° nicht sehr stark trübt; eine Titration der entsprechend verd., filtrierten Fl. nach Seyewetz ergab 99% des angewandten Formaldehyds. Reduziert man die Alkalimenge auf 0,5 ccm, so erhält man eine trübe Lsg., die beim Erkalten eine feste Substanz in reichlicher

Menge abscheidet. Ersetzt man das Alkali durch 2 ccm n. HCl u. erhitzt 6 Min. auf 90°, so erhält man eine nahezu vollständige Lsg. des Trioxymethylens; die verd. Fl. enthielt 95% des angewandten Formaldehyds. Weniger günstig ist das Resultat bei Verwendung von 2 ccm n. H_2SO_4. Verd. wss. Kalilauge oder HCl (0,013 Grammol. auf 100 g W.) können also zur *Herst. von ca. 40%ig. Formaldehydlsgg.* aus Trioxymethylen dienen.

Wird eine mehr oder weniger trübe Lsg. aus 15 g W., einer unzureichenden Menge n. KOH (oder einer Spur metallischem Na) u. 10 g Trioxymethylen mit 10 g Holzgeist versetzt, so entsteht unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentw. eine klare Lsg. Ein Gemisch von 10 g Holzgeist, 0,5 ccm n. KOH u. 10 g Trioxymethylen liefert bei 55—60° eine vollkommen klare Lsg., in der man analytisch die Gesamtmenge des angewandten Aldehyds wiederfindet. Ersetzt man die geringe Alkalimenge durch 3—4 ccm n. HCl, so erhält man nach mehrere Minuten langem Erhitzen auf 60° nur eine trübe Lsg.; n. H_2SO_4 wirkt noch ungünstiger.

Löst man in einer gewissen Menge Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol etc. ein kleines Stückchen Na (0,25 g auf 100 g A.) u. versetzt die Lsg. mit der gewünschten Menge Trioxymethylen, so genügt kurzes Erhitzen auf 55°, um klare Lsgg. zu erzielen, in denen sich die angewandte Menge Formaldehyd nachweisen läßt. Auf diese Weise lassen sich Lsgg. mit 57% Formaldehyd u. mehr darstellen. Diese methyl- u. äthylalkoh. Lsgg. sind mit W., Eg., Chlf., Bzl., Phenol mischbar, mit geringer Trübung in viel Ä. l., in PAe. dagegen unl. Die amylalkoh. Lsgg. sind mit Ölen u. Fetten mischbar. — Diese alkoh. Lsgg. dürften ein im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch der Verbb. $CH_3O \cdot CH_2OH$ u. $CH_2O \cdot (CH_2O)_n \cdot CH_2OH$ mit freiem Alkohol und Aldehyd und möglicherweise auch unverändertem Trioxymethylen vorstellen. — Der Methyl- und Äthylalkohol kann durch Amylalkohol, Glycerin, Menthol etc., u. das Na durch die entsprechende Menge Na-Methylat oder Na-Äthylat ersetzt werden.

Bei Abwesenheit von Natriumphenolat l. *Phenol* bei 80° ziemlich große Mengen von Trioxymethylen; beim Erkalten entsteht eine mehr oder weniger trübe Fl., die in W. wl., in Bzl. nahezu völlig l. ist. Löst man dagegen in dem Phenol zuerst ein kleines Stückchen Na u. trägt in die 70—80° h. Lsg. auf einmal eine nicht große Menge Trioxymethylen ein, so tritt neben der Lsg. eine Rk. unter Wärmeentw. auf, die bei 130° zu einem heftigen Sieden u. endlich zu einer festen, rosa oder gelb gefärbten M. von harzigem Aussehen führt. Läßt man aber auf Phenol in Ggw. von etwas Na-Phenolat eine äquimolekulare Menge Trioxymethylen 5—10 Min. lang bei 75—85° einwirken, so löst sich letzteres völlig zu einem gelblichen, mit W. in allen Verhältnissen mischbaren Öl, in dem wahrscheinlich ein Gemisch von Verbb. der Zus. $C_6H_5O \cdot CH_2OH$ u. $C_6H_5O \cdot (CH_2O)_n \cdot CH_2OH$ vorliegt. Dieses *Phenoloxymethylen* ist l. in W., Eg. u. A., teilweise l. in Ä., swl. in Bzl.; die wss. Lsg. wird durch Eg. nicht gefällt, durch Mineralsäuren, je nach der zugesetzten Menge, vorübergehend getrübt bis dauernd gefällt. Die alkoh. Lsg. reagiert in der Hitze mit HCl heftig unter B. einer annähernd farblosen, harzigen M. Das Phenoloxymethylen verliert mit der Zeit seine völlige Löslichkeit in W.

Ein Gemisch von 50 g *p-Kresol*, 0,15 g Na u. 14,5 g Trioxymethylen liefert bei 8 Min. langem Erhitzen auf 80—85° eine homogene, in W. swl. M., die nach einigen Stunden in ein krystallinisches Gemisch von *Methyl-1-oxy-4-dimethylol-5,6-benzol*, F. gegen 130°, u. *p-Homosaligenin*, F. 105°, überzugehen beginnt. o-Kresol liefert langsam ein analoges krystallinisches Prod., m-Kresol dagegen keine Krystalle. — 9 g *β-Naphthol* reagieren auf eine Lsg. von 4 g Trioxymethylen in 4 g Holzgeist in Ggw. einer geringen Menge von Na-Methylat heftig bei 85—87° unter B. von *β-Dinaphtholmethan*, $CH_2(C_{10}H_6OH)_2$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 190° unter Zers. α-Naphthol liefert unter den gleichen Bedingungen ein stark gefärbtes, in

wss. Kalilauge teilweise mit blauer Farbe l. Harz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1189—95. 20/12. 1907; Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 17—18. Januar. 1908.) DÜSTERBEHN.

A. Reychler, *Einwirkung des Monochlordimethyläthers auf die Alkaliphenolate.* Zur Darst. des *Monochlordimethyläthers* leitet man in eine Lsg. von 31,25 g Trioxymethylen u. etwas Na in 32 g Holzgeist unter Kühlen HCl-Gas bis zur Sättigung ein u. rektifiziert das Reaktionsprod. Ausbeute mindestens 66%. Wird die methylalkoh. Lsg. zuvor mit 50—80 g Bzl. verdünnt, so verläuft die Einw. der HCl weniger stürmisch. Der Monochlordimethyläther wirkt sehr heftig auf die Schleimhäute ein. — Durch Verwendung anderer Alkohole als Lösungsmittel des Trioxymethylens gelangt man zu einer ganzen Reihe von Verbb. $R \cdot O \cdot CH_2Cl$. — *Methylphenylformal*, $C_8H_{10}O_2$, aus Phenolnatrium u. etwas weniger als die theoretische Menge Monochlordimethyläther in alkoh. Lsg. unter Kühlen, Fl. von phenetolähnlichem Geruch, Kp. 189—190°, D^{15}. 1,048; Ausbeute 70%. — *Methyl-α-naphthylformal*, $C_{12}H_{12}O_2$, aus Natriumnaphtholat in alkoh. Lsg. u. Monochlordimethyläther in Benzollsg., ölige Fl., Kp. 296° (korr.), D^{15}. 1,071, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Methyl-β-naphthylformal*, aus β-Naphtholnatrium u. $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ in alkoh. Lsg., ölige, schwach gelb gefärbte Fl., Kp. 301° (korr.), D^{15}. 1,068. Diese 3 Formale sind unl. in W., l. in A., Ä., Eg. etc., beständig gegen Ätzalkalien, unbeständig in Ggw. von Mineralsäuren; im letzteren Falle entstehen verschieden gefärbte, unl. MM. — *Methylgaultherylformal*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$, durch Einw. von 41 g $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ auf eine Lsg. von 11,6 g Na u. 76 g Salicylsäuremethylester in 500 g absol. A., farblose u. nahezu geruchlose Fl., Kp. 284° (korr.), Kp_{20}. 156°, D^{17}_4. 1,162, scheidet in alkoh. oder essigsaurer Lsg. auf Zusatz von H_2SO_4 ein Harz ab. Das durch Verseifung entstehende K-Salz, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOK$, ist l. in W.; seine wss. Lsg. wird durch HCl unter Abscheidung von Salicylsäure zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1195—98. 20/12. 1907; Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 18—19. Januar. 1908.) DÜSTERBEHN.

A. Reychler, *Einwirkung von Monochlormethyläther auf Phenylmagnesiumbromid.* In seinem Verhalten gegen Mg und die Organomagnesiumverbb. gleicht der Monochlordimethyläther dem Chlf. (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 737. 803. 1079; C. **1906**. II. 1262. 1718; **1907**. I. 455); er greift in Ggw. von Ä. das Mg nicht an und verhindert die Auflösung dieses Metalles durch CH_3J und C_6H_5Br, reagiert dagegen energisch mit Phenylmagnesiumbromid unter B. von *Methylbenzyläther*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Mit *Bornylmagnesiumbromid* verläuft die Rk. in demselben Sinne, jedoch ist die Ausbeute an gemischtem Äther, $C_{10}H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, nicht sehr bedeutend. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1198—1200. 20/12. 1907; Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 19—20. Januar 1908.) DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch u. **M. Godchot**, *Neue Homologen der Diglykolsäure.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 70; C. **1907**. II. 893.) *α-Methyl-α'-methyldiglykolsäurediäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, aus α-Brombuttersäureäthylester und der Na-Verb. des Milchsäureäthylesters in Ggw. von Ä., Fl. von äth. Geruch, Kp_{25}. 130°, D^{16}. 1,0774, unl. in W. *α-Äthyl-α'-methyldiglykolsäure*, Nadeln aus Bzl., F. 69°, ll. in W., A. und Ä., wl. in k. Bzl. Das neutrale Na- und das saure Mg-Salz krystallisieren gut; beide sind ll. in W. Durch Erhitzen im Vakuum auf 140—150° geht die freie S. teilweise, durch Erhitzen mit Acetylchlorid völlig in ihr *Anhydrid*, $C_2H_5 \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O}$, bewegliche Fl. von stechendem Geruch, Kp_{20}. 125—130°, D^{16}. 1,1556, über. Alkoh. Ammoniak verwandelt den oben erwähnten Äthylester allmählich in das *Diamid*, $NH_2CO \cdot$

$CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CONH_2$, Nadeln, F. 140—142°. — *α,α-Dimethyl-α'-methyldiglykolsäurediäthylester*, $C_2H_5OOC\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, aus α-Bromisobuttersäureäthylester und der Na-Verb. des Milchsäureäthylesters, bewegliche Fl. von äth. Geruch, Kp_{25}. 130—135°, D^{16}. 1,0507, unl. in W. Die korrespondierende freie S. konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Das in Nadeln krystallisierende neutrale Na-Salz ist ll. in W., unl. in A., das amorphe Zn-Salz sl. in W., bedeutend schwerer l. in A. *α,α-Dimethyl-α'-methyldiglykolsäureanhydrid*, bewegliche Fl., Kp_{20}. 112—116°, D^{16}. 1,1531. *Diamid*, farblose Blättchen, F. 150° unter vorherigem Erweichen.

α-Isopropyl-α'-methyldiglykolsäurediäthylester, $C_2H_5OOC\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, aus α-Bromisovaleriansäureäthylester und der Na-Verb. des Milchsäureäthylesters, Fl., Kp_{15}. 137—140°, D^{16}. 1,0398, unl. in W. Ausbeute gering wegen der gleichzeitigen B. von Acryl- und Dimethylacrylsäure. — *Dilactylsäure*, $COOH\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$, vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 979; C. **1907**. II. 136. Mit Hilfe des Brucinsalzes konnten Vff. diese S. in 2 krystallinische aktive SS. spalten. Das Brucinsalz der d-Säure ist schwerer l., als dasjenige der l-Säure. Die Mg-Salze der 3 SS. krystallisieren gut. Die Drehungsvermögen der d- u. l-Säure sind relativ beträchtlich, sie unterscheiden sich von denjenigen ihrer Brucinsalze um 15°. Aus dem rac.-α-Brompropionsäureäthylester und der Na-Verb. des d-Milchsäureäthylesters erhielten Vff. einen aktiven *Dilactylsäureester* vom $[\alpha]_D = -40°$, dessen S. krystallisiert und ein Na-Salz vom $[\alpha]_D = -20°$ bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 26—29. [6/1.*].) DÜSTERBEHN.

Julius Rath, *Über die hydrolytische Spaltung acetylierter Oxycarbonsäuren.* Die vorliegende Arbeit bringt die in einer früheren Veröffentlichung von ANSCHÜTZ u. BERTRAM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3971. 3976; C. **1904**. II. 1605) in Aussicht gestellten genaueren Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit acetylierter Oxycarbonsäuren, und zwar für *Acetylmilchsäure*, *Acetylglykolsäure*, *Acetyläpfelsäure*, *Acetylmandelsäure*, *Acetylcitronensäure*, *Acetylsalicylsäure* u. *Diacetylweinsäure*. Bezüglich der genauen Wiedergabe der Resultate in Tabellen u. Kurven sowie der Versuchsbedingungen muß auf das Original verwiesen werden. Die Temperatur ist immer 100°. Die hier wiedergegebenen Werte für $K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ sind Mittelwerte.

Acetylmilchsäure. Dicker Sirup. Kp_{15}. 134°. Erstarrt zu einer harten, weißen Krystallmasse. Feinkrystallinisches Pulver aus Chlf. + PAe. $K = 0{,}05011$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,03687 (1 Mol. in 18 l W.), 0,02548 (1 Mol. in 54 l W.) *Acetylglykolsäure.* $K = 0{,}06483$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,0583 (1 Mol. in 18 l W.), 0,04001 (1 Mol. in 54 l W.). *Diacetylweinsäure.* Durch Kochen von Weinsäure mit Acetylchlorid entsteht Diacetylweinsäureanhydrid (Nadeln aus Chlf., F. 130°), das sich in W. unter B. von Diacetylweinsäure löst. $K = 0{,}16149$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,13379 (1 Mol. in 18 l W.), 0,11128 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetyläpfelsäure.* Das Anhydrid bildet Nadeln aus Ä., F. 53°. $K = 0{,}10467$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,09604 (1 Mol. in 18 l W.), 0,09209 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetylsalicylsäure.* $K = 0{,}17842$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,14701 (1 Mol. in 18 l W.), 0,16976 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetylmandelsäure.* $K = 0{,}04423$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,03901 (1 Mol in 18 l W.), 0,02548 (1 Mol. in 54 l W.). *Acetylcitronensäure.* K etwa 6. Zur Erzielung eines langsameren Reaktionsverlaufes wurden hier Verss. bei 50° angestellt. $K = 0{,}12414$ (1 Mol. in 9 l W.), 0,15998 (1 Mol. in 18 l W.), 0,27512 (1 Mol. in 54 l W.).

Aus dem Umstande, daß der Verlauf der Spaltung in allen Fällen der Gleichung für die unimolekulare Rk. gehorcht, muß man zunächst schließen, daß die Menge

des Katalysators, die Anzahl der katalytisch wirksamen Wasserstoffionen, durch den ganzen Verlauf der Rkk. hindurch praktisch konstant bleibt, mit anderen Worten, daß die elektrolytische Dissoziation der acetylierten S. gleich der Summe der Dissoziationen der Essigsäure u. Oxycarbonsäure ist. Es wurde ferner nachgewiesen, daß der beschleunigende Einfluß der abgespaltenen Essigsäure nur geringfügig u. hauptsächlich in den ersten Stadien der Rkk. hervortretend ist. Schließlich wurde noch der Einfluß von Neutralsalzen untersucht, u. zwar bei der *Acetylmilchsäure*. Bei Zusatz von milchsaurem Kalium zeigt sich anfangs Beschleunigung, später Verlangsamung der Rkk. Der Einfluß der Temperatur ergab sich bei der *Diacetylweinsäure* folgendermaßen:

Temperatur:	50°	60°	70°	80°	90°	100°
K	0,005	0,00881	0,01843	0,03296	0,06027	0,11128.

Der Einfluß der Temperatur auf die Spaltungsgeschwindigkeit läßt sich durch die übliche Exponentialgleichung ausdrücken, die Höhe des Temperaturkoeffizienten ist die normale. Über den Einfluß der chemischen Konstitution der S. auf die Geschwindigkeit ihrer Spaltung läßt sich aus den Ergebnissen nichts bestimmtes folgern, doch zeigt die einzige untersuchte tertiäre Oxysäure ein deutlich anormales Verhalten. (LIEBIGs Ann. **358**. 98—125. 6/12. [7/10.] 1907. Bonn. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

H. Cantoni u. Frau Jolkowsky, *Über die Zersetzung des Calcium- u. Bariumtartrats durch die Alkalichloride.* (Forts. der Arbeit von CANTONI u. ZACHODER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 747; C. **1905**. II. 455.) Studiert wurde die Einw. wss. KCl-, NH_4Cl- u. NaCl-Lagg. auf Ca- und Ba-Tartrat bei verschiedener Temperatur, Zeit und Konzentration. Die Ergebnisse waren folgende: I. Einfluß der Temperatur. Zeit: 6 Stunden, Konzentration der Lagg.: 7%. Zers. wurden durch 100 ccm Lösung:

Temperatur:	Calciumtartrat			Bariumtartrat		
	KCl	NH_4Cl	NaCl	KCl	NH_4Cl	NaCl
16°	0,1506	0,1670	0,1639	0,0823	0,1050	0,0887
30°	0,2031	0,2417	0,2275	0,1017	0,1370	0,1151
55°	0,2154	0,3712	0,3579	0,1230	0,1590	0,1348
70°	0,2546	0,5080	0,4148	0,1500	0,2030	0,1781
85°	0,4264	0,6699	0,6305	0,1828	0,2360	0,2168

II. Einfluß der Zeit. Temperatur: 16°, Konzentration der Lagg. beim Ca-Tartrat: 7%, beim Ba-Tartrat: 0,5%. Zers. wurden durch 100 ccm Lösung:

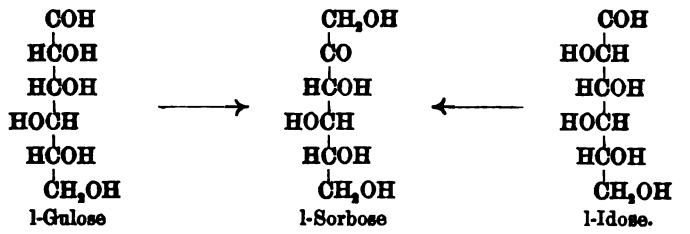
Stunden:	Calciumtartrat			Stunden:	Bariumtartrat		
	KCl	NH_4Cl	NaCl		KCl	NH_4Cl	NaCl
1	0,0935	0,1153	0,0994	3	0,0336	0,0423	0,0384
2	0,1434	0,1555	0,1511	6	0,0398	0,0441	0,0409
3	0,1453	0,1588	0,1544	7	0,0416	0,0454	0,0421
4	0,1504	0,1646	0,1600	10	0,0418	0,0468	0,0429
6	0,1506	0,1674	0,1639	12	0,0417	0,0485	0,0445
9	0,1504	0,1676	0,1637	21	0,0416	0,0484	0,0446

III. Einfluß der Konzentration. Temperatur: 16°, Zeit: 6 Stunden. Zersetzt wurden durch 100 ccm Lösung:

Konzentration in %	Calciumtartrat			Bariumtartrat		
	KCl	NH_4Cl	NaCl	KCl	NH_4Cl	NaCl
0,5	0,0643	0,0701	0,0680	0,0398	0,0441	0,0410
1	0,0822	0,0861	0,0840	0,0466	0,0589	0,0514
1,5	0,0864	0,0970	0,0982	0,0570	0,0710	0,0620
3	0,1180	0,1281	0,1305	0,0723	0,0892	0,0826
7	0,1507	0,1674	0,1639	0,0813	0,1046	0,0888
10	0,1753	0,1897	0,1860	0,1199	0,1342	0,1260
15	0,1948	0,2196	0,2030	0,1435	0,1585	0,1440
20	0,2110	0,2305	0,2163	0,1466	0,1663	0,1573

Der Einfluß der Zeit und Konzentration auf die Zers. des Calciumtartrats, sowie derjenige der Temperatur auf die Zersetzung des Bariumtartrats ist außerdem graphisch dargestellt worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1181—89. 20/12. 1907. Genf. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

W. Alberda Van Ekenstein und **J. J. Blanksma**, *Umbildung von l-Gulose und l-Idose in l-Sorbose.* Aus Xylose erhält man durch Addition von Blausäure u. Verseifung des Additionsprod. ein Gemisch von *l-Gulon-* und *l-Idonsäure*, aus dem sich vor allem das *Lacton der Gulonsäure* abscheidet, während der zurückbleibende Sirup Idonsäure mit wenig Gulonsäure enthält. Bei Behandlung dieses Sirups mit der 4—5-fachen Menge 50%ig. H_2SO_4 und 2 Mol. Benzaldehyd entsteht *Dibensalidonsäure*, aus A. farblose Krystalle, F. 215°, die sich mit verd. H_2SO_4 wieder zerlegen läßt, während die Gulonsäure kein Benzalderivat liefert und in der Lsg. zurückbleibt. Bei der Reduktion der beiden SS. mit Na-Amalgam entsteht *l-Gulose* und *l-Idose*, die bei Behandlung mit $Ba(OH)_2$ in der Wärme teilweise in *l-Sorbose* verwandelt werden, sehr leicht krystallisierend, F. 165°. $\alpha_D = +42{,}9°$ in 1%ig. wss. Lsg. Mit HCl und Resorcin entsteht Rotfärbung, woraus auf die Ketonnatur der l-Sorbose geschlossen wird:



(Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 1—4. Jan. 1908. [Juni 1907.] Amsterdam.) LEIMBACH.

Carl G. Schwalbe, *Kolloidphänomene des Zellstoffes. 1. Aufnahme von Chlor durch Sulfitzellstoff.* Ungebleichter Sulfitzellstoff nimmt beim Vermahlen mit halogensalzhaltigem Leitungswasser Chlor auf; 20 l W. 3 Stunden im Holländer mit 500 g Zellstoff vermahlen, zeigte mit $AgNO_3$ keine Cl-Rk. mehr. Der Gesamtchlorgehalt des Zellstoffes zeigte eine Zunahme von 0,012 auf 0,032%, ohne daß der Aschengehalt vermehrt war. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 217. Januar. Darmstadt.) GROSCHUFF.

J. Boeseken, *Über die schrittweise Ersetzung der Chloratome des Tetrachlorkohlenstoffs durch aromatische Gruppen. (Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.) 8. Mitteilung.* In seinen früheren Arbeiten über die Einw. von

Kühlung mit Kältemischung), nutscht scharf ab, destilliert bei 10—20 mm und hebt es in zugeschmolzenen Glasgefäßen auf.

Osazone. Die meisten Osazone, besonders diejenigen der Zuckerarten, schm. unter Zers. und haben deshalb keinen konstanten Schmelzpunkt. Er ändert sich mit der Art des Erhitzens, der Weite des Schmelzpunktröhrchens und der Dicke der Glaswand. Daher hat Vf. früher die FF. solcher Stoffe mit dem Zusatz „gegen“ angeführt. Folgende aus reinsten Materialien hergestellte u. auf verschiedenartige Weise umkrystallisierte Osazone zeigen, entgegen manchen Angaben anderer Autoren, zumeist etwa die früher angegebenen Schmelzpunkte: *Phenylglucosazon*, F. gegen 205° (208° korr.) unter Gasentw. und Dunkelfärbung; fährt man mit dem Erhitzen fort, bevor alles geschmolzen ist, so steigt das Thermometer, bevor die Schmelzung beendet ist, bis etwa 209° (213° korr.). — *Phenylgalaktosazon* (aus 50%igem A. krystallisiert), F. in der Nähe von 186° (korr. 188°) unter Gasentw. und Dunkelfärbung. — *Phenylmaltosazon*, aus h. W. krystallisiert, F. gegen 205° (korr. 208°). — *Phenyllactosazon*, die Schmelzung beginnt gegen 200° (korr. 203°) und wird vollständig bei 210—212° (korr. 213—215°), wobei starke Zers. eintritt. — Ähnlich verhalten sich unter Zers. schmelzende Hydrazone. *Brenztraubensäurephenylhydrazon*; F. bei raschem Erhitzen bei 192° unter Gasentw., bei langsamem Erwärmen erheblich niedriger. — *Glyoxalphenylosazon*, F. 169—170° (korr. 171—172°). — Bei Substanzen, die unter Zers. schmelzen, ist es am besten, eine Kontrollbest. mit einem Vergleichspräparat genau unter denselben Bedingungen anzustellen.

Bei der *Darst. der Osazone* kann man an Stelle des Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazin u. Natriumacetat eine Auflsg. von reinem Phenylhydrazin in der entsprechenden Menge verd. Essigsäure anwenden. Löst sich die Base nicht völlig klar in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 9 Vol. H_2O u. 1 Vol. 50%iger Essigsäure, so ist sie durch Krystallisation aus Äther zu reinigen. Bei Anwendung von essigsaurem Phenylhydrazin ist es bisweilen vorteilhaft, der Fl. Kochsalz zuzufügen. Bei der Bereitung der in W. wl. Osazone wendet man bequemer das alte Gemisch von 2 Tln. reinem salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Tln. wasserhaltigem Natriumacetat an. Das salzsaure Phenylhydrazin ist so lange aus h. A. umzukrystallisieren, bis es ganz farblos geworden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 73—77. 18/1. 1908. [27/12. 1907.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

W. Autenrieth und **Alfred Geyer**, *Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Phenolen und Fünffachchlorphosphor*. Bekanntlich ist der Verlauf der Rk. zwischen Phenolen u. PCl_5 nicht so einfach, daß er immer durch die Gleichung:

$$R \cdot OH + PCl_5 = R \cdot Cl + POCl_3 + HCl$$

ausgedrückt werden könnte.

Die Verss. der Vff. haben nun folgendes ergeben: Bringt man *Phenol*, eines der *Kresole* oder *β-Naphthol* (3 Mol.) mit PCl_5 (1 Mol.), das durch Erhitzen auf 140—160° getrocknet und von $POCl_3$ befreit ist, zur Rk., so entsteht unter Entw. von HCl als erstes faßbares Prod. ein *Phosphorigsäureesterdichlorid* (Phosphitdichlorid), $Cl_2P(O \cdot R)_3$. Diese sind identisch mit den durch Anlagerung von Cl an die Phosphorigsäureester, $P(OR_3)$, darstellbaren Additionsprodd. (vgl. ANSCHÜTZ, EMERY, LIEBIGS Ann. **253**. 105; C. **89**. II. 649). Die Dichloride sind gelbliche bis bräunliche Öle, die schwer krystallisieren, sind bei Ausschluß von Feuchtigkeit relativ beständig und können ohne wesentliche Zers. auf 150° und höher erhitzt werden. Von 180—200° an spalten sie unter HCl-Entw. chlorierte Benzolkohlenwasserstoffe ab. Die Zersetzungstemperatur der Dichloride liegt erheblich höher (40—50°) als der Siedepunkt der aus ihnen abgespaltenen Halogenderivate. Mit W. zerfallen die Dichloride in HCl und die Phosphorsäureester der betreffenden Phenole. Über

die Zers. der aus einwertigen Phenolen und PCl_5 entstehenden Verb. brachte eine Rk. mit Anilin Aufschluß. Läßt man z. B. Anilin (4 Mol.) in Bzl. auf das aus Phenol u. PCl_5 dargestellte Dichlorid einwirken, so scheidet sich salzsaures Anilin (2 Mol.) ab, während das *Monoanilinodiphenylphosphat*, $OP(NH \cdot C_6H_5)(O \cdot C_6H_5)_2$, und Diphenylamin gel. bleiben. Den gleichen Verlauf nimmt die Rk. zwischen Anilin und dem aus Phosphorigsäurephenolestern und Cl erhaltenen Additionsprod. Hierdurch ist die Identität der auf verschiedenem Wege erhaltenen Phosphitdichloride bewiesen. — Phosphorsäurephenylester, $OP(OR)_3$, geben mit Anilin weder in Bzl.-Lsg., noch beim Kochen mit der Base ohne Lösungsmittel eine Rk. Es kann daher die B. obigen Anilinderivates nicht auf eine etwaige Beimengung von Triphenylphosphat, entstanden durch Einw. der Luftfeuchtigkeit auf das Dichlorid, zurückgeführt werden. — Der Umstand, daß bei der Einw. von PCl_5 auf Phenole und Naphthole und bei anschließender Behandlung der Reaktionsprodd. mit W. oder Alkalien Phosphorsäureester erhalten werden, führt zu der Annahme, daß die Phosphitdichloride auch dann als Zwischenprodd. entstehen, wenn das Phenol oder Naphthol in einem anderen Verhältnis, als oben angegeben, mit PCl_5 in Rk. tritt.

Triphenylphosphitdichlorid, $Cl_2P(O \cdot C_6H_5)_3$, aus Phenol (3 Mol.) u. PCl_5 (1 Mol.) beim Erwärmen auf dem Wasserbade und nachfolgendem allmählichem Erhitzen auf 140°. Leicht bewegliches, gelbes bis gelbbraunes Öl, wird in einer Kältemischung dickflüssig und erstarrt dann bisweilen krystallinisch. Gibt beim Eingießen in Eiswasser Triphenylphosphat. — Es ist identisch mit dem von ANSCHÜTZ und EMERY (l. c.) aus Triphenylphosphit und Cl erhaltenen Additionsprodukt. — Das Dichlorid gibt mit Anilin (4 Mol.) in k. Bzl. neben salzsaurem Anilin das *Monoanilinodiphenylphosphat*, $C_{18}H_{16}O_3NP$; Blättchen aus verd. A. oder Aceton und wenig W., F. 129°; fast unl. in W., ll. in h. A., Aceton, Bzl. u. Chf., l. in Ä. Diese Verb. ist identisch mit dem von WALLACH u. HEYNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1235) dargestellten *Phosphamilsäurediphenyläther* und dem von MICHAELIS u. G. SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2937; **27**. 2572; C. **94**. I. 424; II. 679) beschriebenen *Anilin-N-phosphinsäurephenylester*. — Erhitzt man das Dichlorid auf höhere Temperatur, so gerät es bei 180°, besonders aber zwischen 200—210° (seine Zersetzungstemperatur) in lebhaftes Sieden; es beginnt hierbei eine regelmäßige Dest. von Chlorbenzol.

Tri-p-kresylphosphorigsäuredichlorid, $Cl_2P(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3$, aus p-Kresol und PCl_5 analog dem Phenylderivat oder aus Tri-p-kresylphosphit und Cl in absol.-äth. Lsg. Gelbliches Öl, zers. sich bei 200—210° unter B. von p-Chlortoluol u. eines Dichlortoluols (?); gibt beim Eingießen in Eiswasser das *Tri-p-kresylphosphat*, $OP(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3$ (rhombische Tafeln aus A., F. 76°). — *Monoanilinodi-p-kresylphosphat*, $OP(NH \cdot C_6H_5)(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, entsprechend dem Phenylderivat dargestellt. Krystalle, F. 125°. — Das nach MICHAELIS und KÄHNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1051; C. **98**. I. 1286) dargestellte *Tri-p-kresylphosphit* ist eine farblose Fl. vom Kp_{25}. 265—270°. — *Tri-m-kresylphosphitdichlorid*, $C_{21}H_{21}O_3PCl_2$, aus m-Kresol und PCl_5 wie oben angegeben oder aus Tri-m-kresylphosphit (Kp_{17}. 248—256°) und Cl in absol.-äth. Lsg. dargestellt. Zers. sich bei 210° unter B. von m-Chlortoluol; gibt mit W. HCl und m-Trikresylphosphat. — *Monoanilinodi-m-kresylphosphat*, $C_{20}H_{20}O_3NP$. Prismatische Krystalle, F. 82°; all. in A., Ä., Bzl., Chlf., weniger l. in PAe. — *Tri-o-kresylphosphitdichlorid*, $C_{21}H_{21}O_3PCl_2$, aus o-Kresol u. PCl_5 wie oben. Gelbbraunes Öl, zers. sich bei ca. 180° unter B. von o-Chlortoluol. — *Monoanilinodi-o-kresylphosphat*, $C_{20}H_{20}O_3NP$. Prismen aus Aceton + W., F. 126—127°. — *Tri-β-naphthylphosphitdichlorid*, aus β-Naphthol und PCl_5 bei 150°. Dicke, bräunliche Fl., zers. sich bei 310° unter B. von β-Chlornaphthalin, das auch aus einem Gemisch von Naphthol u. PCl_5 unter gleichen Bedingungen entsteht. — *Monoanilinodi-β-naphthylphosphat*, $OP(NH \cdot C_6H_5)(O \cdot C_{10}H_7)_2$, aus dem Dichlorid u. Anilin in Chlf. Prismen u. Nadeln

aus A., F. 193—195°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 146—58. 8/2. 1908. [30/12. 1907.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

J. J. Blanksma, *Bromierung und Nitrierung metasubstituierter Phenole.* Zu den bereits früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 254; C. **1902**. II. 518) mitgeteilten werden noch weitere Bromierungs- u. Nitrierungsergebnisse gefügt, die zeigen, daß die Substitution der m-Stellung zur OH-Gruppe des Phenols den Eintritt von Br- und NO_2-Gruppen in o- und p-Stellung nicht hindert. *5-Nitro-m-kresol.* B. aus 5-Nitro-m-toluidin durch Diazotieren und Erhitzen mit 10%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad. Aus W. oder verd. A., F. 90°. — *Methyläther.* B. mittels Dimethylsulfat. Fast farblose Krystalle, F. 70°. — *Methyläther des 5-Nitroresorcins.* B. aus Methoxynitranilin (VERMEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 27; C. **1906**. I. 833). Bei 6-stdg. Erhitzen des Äthers mit 30%ig. HCl erhält man das *5-Nitroresorcin* selbst, Krystalle, F. 158°. Eine andere B. des Nitroresorcins geht vom symm. Dinitrophenol aus, reduziert dasselbe mit H_2S in alkoh. Lsg. zu *5-Nitro-3-aminophenol*, gelbe Krystalle, F. 165°, diazotiert und kocht dieses mit HCl. — *Monoäthyläther des 5-Nitroresorcins.* B. aus Äthoxynitranilin wie oben. F. 80°. — *3-Chlor-5-nitrophenolmethyläther.* B. aus 3-Amino-5-nitranisol nach SANDMEYER. Farblose Krystalle, F. 101°. Bei 6-stdg. Erhitzen mit 30%ig. HCl im geschlossenen Rohr auf 165° entsteht *3-Chlor-5-nitrophenol*, $C_6H_4O_3NCl$, sublimierbar, F. 147°. — *Methoxybromnitrobensol-1,3,5.* B. analog wie bei der entsprechenden Cl-Verb. nach SANDMEYER. Farblose Krystalle, F. 88°. Bei der Verseifung mit HCl entsteht, gleichfalls durch Sublimation zu reinigen, *3-Brom-5-nitrophenol*, $C_6H_4O_3NBr$, hellgelbe Krystalle, F. 145°, mit Jodoformgeruch. — *3,5-Dichlorphenol.* B. aus 3,5-Dichloranilin. Farblose Krystalle, F. 68°, Kp_{757}. 233°, ll. in A. — *Methyläther*, farblose Krystalle, F. 39°. — *3,5-Dibromphenol.* B. analog wie bei der entsprechenden Cl-Verb. Farblose Krystalle, F. 81°. — *Methyläther*, farblose Krystalle, F. 40°.

Die *Bromierung* dieser Phenole gelingt leicht durch Zusatz von Br-Wasser zu ihrer wss. Lsg. — *2,4,6-Tribrom-5-nitro-m-kresol*, $C_7H_4O_3NBr_3$. B. aus 5-Nitro-m-kresol. F. 152°. — *2,4,6-Tribrom-5-nitro-3-methoxyphenol*, $C_7H_4O_4NBr_3$. B. aus Methoxynitrophenol-3,5,1. F. 108°. — *2,4,6-Tribrom-5-nitro-3-äthoxyphenol*, $C_8H_6O_4NBr_3$. B. aus Äthoxynitrophenol-3,5,1. F. 98°. — *2,4,6-Tribrom-5-nitroresorcin*, $C_6H_2O_4NBr_3$. B. aus 5-Nitroresorcin. F. 152°. — *2,4,6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol.* B. aus 3-Chlor-5-nitrophenol. F. 143°. — *2,3,4,6-Tetrabrom-5-nitrophenol*, $C_6HO_3NBr_4$. B. aus 3-Brom-5-nitrophenol. F. 160°. — *3,5-Dichlor-2,4,6-tribromphenol.* B. aus 3,5-Dichlorphenol. F. 183°. — *Pentabromphenol*, C_6HOBr_5. B. aus 3,5-Dibromphenol. F. 225°. — *Pentachlorphenol*, C_6HOCl_5. B. aus *3,5-Dichlorphenol* bei der Behandlung mit reinem Cl-Wasser. Farblose Krystalle, F. 181°.

Für die *Nitrierung* der m-substituierten Phenole löst man 2 g Phenol in kleinen Portionen eiskalt in 6 ccm HNO_3 (D. 1,52) und 6 ccm kons. H_2SO_4, erwärmt die Lsg. einige Minuten vorsichtig auf 50° und läßt sie 3—4 Stdn. stehen. — *Tetranitro-m-kresol*, $C_7H_4O_9N_4$. B. aus 5-Nitro-m-kresol. Farblose Krystalle, F. 175°, ll. in W. u. A. zu gelber Lsg. Bei 7-stdg. Kochen mit W. entsteht unter Ersatz der 5-NO_2-Gruppe durch OH *Trinitroorcin.* — *Tetranitroresorcin*, $C_6H_2O_{10}N_4$. B. aus 5-Nitroresorcin. F. 152°. Bei 3-stdg. Kochen mit W. entsteht unter Ersatz der 5-NO_2-Gruppe durch OH *Trinitrophloroglucin. Tetranitroresorcinmonomethyläther*, $C_7H_4O_{10}N_4$. B. aus 5-Nitroresorcinmonomethyläther. F. 115°. Mit Ammoniak in alkoh. Lsg. entsteht *3,5-Diamino-2,4,6-trinitrophenol*, F. 270°. — *Tetranitroresorcinmonoäthyläther.* B. analog dem Methyläther. F. 110°. — *3-Chlor-2,4,5,6-Tetranitrophenol*, $C_6HO_9N_4Cl$. B. aus 3-Chlor-5-nitrophenol. F. 147°. Beim Kochen mit wss. Na_2CO_3-Lsg. entsteht *Trinitrophloroglucin*, beim Behandeln mit Ammoniak, bezw. Anilin *3,5-Diamino-2,4,6-trinitrophenol*, F. 270°, bezw. *3,5-Dianilido-2,4,6-trinitro-*

phenol, F. 205°. — *3-Brom-2,4,5,6-tetranitrophenol*, $C_6HO_9N_4Br$. B. aus 3-Brom-5-nitrophenol. F. 57°. Mit Na_2CO_3, NH_3 u. Anilin reagiert es wie die entsprechende Cl-Verb. — *3,5-Dichlor-2,4,6-trinitrophenol*, $C_6HO_7N_3Cl_2$. B. aus 3,5-Dichlorphenol. F. 135°. Daneben entstehen sehr geringe Mengen goldgelber Krystalle, F. 245° (vielleicht Dichlordinitrochinon). — *3,5-Dibrom-2,4,6-trinitrophenol*, $C_6HO_7N_3Br_2$. B. aus 3,5-Dibromphenol. F. 173°. Die Halogenatome dieser und der entsprechenden Cl-Verb. sind sehr beweglich, und mit Na_2CO_3, NH_3 und Anilin entstehen dieselben Verbb. wie oben. Die Nitrierungsprod. der m-substituierten Phenole sind zunächst farblose Krystalle, färben sich aber selbst mit wenig W. oder A. gelb. Man muß wiederum aus Chlf. oder CCl_4 umkrystallisieren. Sie gleichen sehr in ihren Eigenschaften der Pikrinsäure, schmecken bitter, reagieren sauer, sind explosiv, färben organische Gewebe gelb und greifen auch die Haut an.

Die Methyläther der m-substituierten Phenole lassen sich ebenso nitrieren wie die Phenole selbst. — *Trinitroresorcindimethyläther*, $C_8H_7O_8N_3$. B. aus 5-Nitroresorcindimethyläther. F. 193°. — *Methoxytrinitrotoluol*, $C_8H_7O_7N_3$. B. aus Methoxynitrotoluol-1,3,5. F. 139°. — *Methoxydichlorchlortrinitrobenzol-1,3,5,2,4,6*, $C_7H_3O_7N_3Cl_3$. B. aus Methoxydichlorbenzol-1,3,5 bei ca. 100°. Farblose Krystalle. — *Methoxydibromtrinitrobenzol-1,3,5,2,4,6*, $C_7H_3O_7N_3Br_2$. B. aus Methoxydibrombenzol-1,3,5 auf dem Wasserbad. Farblose Krystalle, F. 146°. Mit Methylamin entsteht aus beiden Verbb. in alkoh. Lsg. bei 165° während einer Stunde *1,3,5-Trimethylamino-2,4,6-trinitrobenzol*, gelbe Krystalle, F. 265°, aus dem mit HNO_3 (D. 1,52) *2,4,6-Trinitro-1,3,5-trimethylnitraminobenzol*, F. 203° unter Zers., entsteht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 25—41. Jan. 1908. [Sept. 1907.] Amsterdam.) LEIMBACH.

J. J. Blanksma, *Nitrierung des symmetrischen m-Dibrom- und m-Dichlorbenzols. Symm. m-Dibromnitrobenzol.* B. aus p-Nitroanilin durch Einführung von 2 Br-Atomen u. Eliminierung der NH_2-Gruppe. F. 106°. Beim Erhitzen mit HNO_3-H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhält man farblose Krystalle, F. 86°, des *Dibromdinitrobenzols-1,3,4,5*, $C_6H_2O_4N_2Br_2$. Die Konstitution des Dinitrokörpers ergibt sich daraus, daß beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr während 1 Stunde im Wasserbad *4,6-Dibrom-2-nitroanilin*, $C_6H_4O_2N_2Br_2$, gelbe Krystalle, F. 127°, entsteht, aus dem man durch Eliminierung der NH_2-Gruppe das Dibromnitrobenzol-1,3,5, F. 106°, zurückgewinnt. Beim 2-stdg. Erhitzen des Dibromdinitrobenzols-1,3,4,5 mit Ätzalkali wird die Gruppe NO_2·4 durch OH ersetzt, u. es entstehen gelbe Krystalle des *4,6-Dibrom-2-nitrophenols*, F. 117°. Mit Na-Methylat in methylalkoh. Lsg. entsteht der entsprechende *Methyläther*, F. 76°. Mit Methylamin in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad erhält man in wenigen Minuten *4,6-Dibrom-2-nitromethylanilin*, F. 100°, ebenso mit Anilin in 2 Std. *4,6-Dibrom-2-nitrodiphenylamin*, $C_{12}H_8O_2N_2Br_2$, orangerote Krystalle, F. 80°. Fügt man eine wss. Lsg. von Na_2S zu der alkoh. Lösung des Dibromdinitrobenzols, so erhält man einen gelben, flockigen Nd. von *4,6,4',6'-Tetrabrom-2,2'-dinitrodiphenylsulfid*, $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S$, nach Umkrystallisieren aus Aceton u. A. ein gelbes Pulver, das bei ca. 90° schm. Mit Na_2S_2 erhält man ebenso *4,6,4',6'-Tetrabrom-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid*, $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S_2$. Aus einem Gemisch von Aceton und A. gelbe, glänzende Krystalle, F. 207°, swl. in sd. A., ll. in w. Aceton und Bzl. Aus dem *Disulfid* entsteht mit HNO_3 (D. 1,52) in einer Stunde auf dem Wasserbade *4,6-Dibrom-2-nitrosulfonsäure.*

Symm. m-Dichlornitrobenzol. B. analog wie bei der entsprechenden Dibromverb. Bei der Nitrierung entstehen farblose Krystalle, F. 98°, von *Dichlordinitrobenzol-1,3,4,5*. Ein über 280° schm. Körper, der sich in den Mutterlaugen in geringer Menge vorfand, könnte ein Dinitrotriaminobenzol sein. Aus dem *Dichlordinitrobenzol* erhält man mit alkoh. Ammoniak *4,6-Dichlor-2-nitroanilin*, F. 102°, mit Ätzalkali *4,6-Dichlor-2-nitrophenol*, F. 124°, mit Na-Methylat dessen *Methyläther*,

F. 44°, mit Methylamin das *4,6-Dichlor-2-nitromethylanilin*, $C_7H_6O_2N_2Cl_2$, orangerote Krystalle, F. 80°, mit Anilin das *4,6-Dichlor-2-nitrodiphenylamin*, $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2$, gelbe Krystalle, F. 72°, mit Na_2S das *4,6,4',6'-Tetrachlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid*, F. 70—80° u. mit Na_2S_2 das entsprechende *Disulfid*, $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2$, gelbe Krystalle, F. 190°, wl. in A., ll. in Aceton oder Bzl. Mit HNO_3 (D. 1,52) entsteht aus diesem Disulfid die *4,6-Dichlor-2-nitrosulfosäure* mit gut krystallisierendem Na-Salz. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 42—48. Januar. 1908. [Sept. 1907.] Amsterdam.) LEIMBACH.

J. J. Blanksma, *Über das Trinitrophenetol-2,3,4 und einige seiner Derivate.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit über *s. Dinitrophenetol* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**. 40; C. **1905**. I. 1233) hatte Vf. versucht, diese Verb. durch Nitrierung des Acet-p-phenetidins, Eliminierung der Acetyl- und der NH_2-Gruppe zu erhalten. Dabei entstand aber ein bisher unbekanntes *Dinitrophenetol*, das durch weitere Nitrierung dann auch ein neues *Trinitrophenetol* lieferte, mit dessen Unters. sich nun die vorliegende Arbeit befaßt.

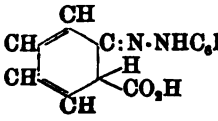
Nach einem Verfahren, wie es schon ähnlich WENDER (Gaz. chim. ital. **19**. 220) zur Darstellung von Dinitrophenetidin angewendet hatte, werden 2 g Acet-p-phenetidin mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,52) in kleinen Mengen eiskalt verrührt und auf Eis gegossen. Die gelben Krystalle, F. 206°, der nitrierten Acetylverb. werden mit der 8fachen Menge kons. H_2SO_4 in 10 Minuten bei 100° oder mit der 6fachen Menge 25%ig. HCl in 4 Stunden verseift und liefern orangegelbe Flocken von *Dinitro-p-phenetidin*, F. 145°, das, in der bekannten Weise diazotiert und mit A. gekocht, *2,3-Dinitrophenetol*, $C_8H_8O_5N_2$, in schönen, hellgelben Blättchen, F. 101°, liefert. Die Stellung der beiden Nitrogruppen ergibt sich mit der B. von *2,3-Dinitrophenol*, F. 144°, beim 5-stdg. Erhitzen des Dinitrophenetols mit 30%ig. HCl im Rohr auf 150°. — Löst man 1 g 2,3-Dinitrophenetol in 10 ccm kons. HNO_3 (D. 1,52), fügt 10 ccm kons. H_2SO_4 hinzu und erwärmt einen Augenblick auf dem Wasserbad, so entsteht daraus *2,3,4-Trinitrophenetol*, $C_8H_7O_7N_3$, aus A. farblose Krystalle, F. 117°. In Übereinstimmung mit der angenommenen Formel läßt sich die Gruppe $NO_2 \cdot 3$ durch Einw. von NH_3 leicht gegen NH_2 austauschen, es entsteht *2,4-Dinitro-m-phenetidin*, $C_8H_9O_5N_3 = C_6H_2(OC_2H_5)(NH_2)(NO_2)_2 \cdot 1,3,2,4$, gelbe Krystalle, F. 130°; durch Diazotieren aber gewinnt man dann *2,4-Dinitrophenetol*, F. 86°, und daraus bei 2-stdg. Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf 200° *2,4-Dinitranilin*, F. 186°.

Erhitzt man 2,3,4-Trinitrophenetol 2 Stunden mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 170°, so wird auch die OCH_3-Gruppe durch NH_2 ersetzt, und man erhält *2,4-Dinitro-m-phenylendiamin*, F. 250°. Behandelt man das Trinitrophenetol mit 2 Mol. Methylamin, so erhält man *Methylaminodinitrophenetol*, $C_9H_{11}O_5N_3 = C_6H_2(OC_2H_5)(NO_2)_2(NHCH_3) \cdot 1,2,4,3$, in gelben Blättchen, F. 147°, aus A., aus diesem bei der Nitrierung mit starken SS. farblose Krystalle, F. 98°, von *Äthoxytrinitromethylnitraminobenzol*, $C_9H_9O_9N_5 = C_6H(OC_2H_5)(NO_2)_3(NNO_2CH_3) \cdot 1,2,4,6,3$. Aus Methylaminodinitrophenetol in einer Stunde oder aus Trinitrophenol direkt entsteht mit der berechneten Menge Methylamin in alkoh. Lsg. bei 165° *Dimethylaminodinitrobenzol*, $C_8H_{10}O_4N_4 = C_6H_3(NHCH_3)_2(NO_2)_2 \cdot 1,3,2,4$, in gelben Krystallen, F. 170°, das leicht zu *Trinitro-m-phenylendimethylnitramin*, F. 203° unter Zers., nitriert wird. Mit Anilin entsteht aus dem Trinitrophenetol leicht *Anilinodinitrophenetol*, $C_{14}H_{13}O_5N_3 = C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2)_2(NHC_6H_5) \cdot 1,2,4,3$, in gelben Krystallen, F. 125°, mit Na-Äthylat in absol. alkoh. Lsg. der *Diäthyläther des 2,4-Dinitroresorcins*, $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(OC_2H_5)_2(NO_2)_2 \cdot 1,3,2,4$, farblose Krystalle, F. 57°, die im Dunkeln beständig, im Sonnenlicht sich rubinrot färben. Dieser Diäthyläther liefert beim 5-stdg. Erhitzen mit 30%ig. HCl im Rohr *2,4-Dinitroresorcin*, F. 142°, womit seine Konstitution bewiesen ist, bei der Nitrierung aber *Diäthoxytrinitrobenzol-1,3,2,4,6*, F. 121°. Mit Na-Methylat entsteht aus Trinitrophenetol in methylalkoh. Lsg.

Äthoxymethoxydinitrobenzol, $C_9H_{10}O_6N_2 = C_6H_2(OC_2H_5)(OCH_3)(NO_2)_2$-1,3,2,4, farblose Krystalle, F. 69°, die im Dunkeln beständig, im Sonnenlicht rotbraun werden. Die Nitrierung führt zur B. von *Methoxyäthoxytrinitrobenzol-1,3,2,4,6*, $C_9H_9O_8N_3$, F. 92°. Mit alkoh. Ammoniak entsteht aus dem Nitrierungsprod. wieder krystallinisches *Diaminotrinitrobenzol-1,3,2,4,6*, F. 280°, und mit Methylamin das *1,3,2,4,6-Dimethylaminotrinitrobenzol*, F. 240°. Beim 3-stdg. Erhitzen von Trinitrophenetol mit Soda in wss. Lsg. entstehen lichtbeständige, gelbe Krystalle, F. 118°, des *Monoäthyläthers des 2,4-Dinitroresorcins*, $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)(NO_2)_2$-1,3,2,4. (Rec. trav. Pays-Bas **27**. 49—57. Januar 1908. [September 1907.] Amsterdam.) LEIMBACH.

I. K. u. M. A. Phelps u. R. W. Osborne, *Über die Esterifizierung der Benzoesäure*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **23**. 368. **24**. 194; C. **1907**. II. 224. 1401.) In dem früher für die Unters. der Bernsteinsäure konstruierten App. wird nunmehr auch die *Esterifizierung der Benzoesäure* unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln studiert. Die Ausbeute an Ester wächst mit Verlängerung der Reaktionsdauer und zunehmender Reinheit des Alkohols. Quantitative Ausbeuten werden erzielt, wenn 50 g Benzoesäure unter Einleiten der Alkoholdämpfe mit 2 g H_2SO_4 bei Verbrauch von 200 ccm absol. A. 3 Stunden oder mit 10 g Chlorzink u. 400 ccm absol. A., der mit 1,25% HCl beladen ist, 4 Stunden erhitzt werden. Mit A. und HCl-Gas allein werden nie über 90% Ester erhalten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 39—48. Januar. Kent Chem. Lab. Yale Univ.) MEISENHEIMER.

Hugo Schrötter u. Josef Flooh, *Über das Phenylhydrazon der Salicylsäure*. Ein Vergleich der Enolformel des Acetessigesters mit dem Salicylsäureester zeigt die zwischen beiden bestehende Analogie, der zufolge vorauszusehen war, daß die Salicylsäure auch in der Ketoform reagieren kann (vgl. auch TRAUBE, LIEBIGs Ann. **290**. 64 und die Arbeiten von HERZIG etc. über mehrwertige Phenole und ihre Carbonsäuren). Vff. untersuchten deshalb die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Salicylsäureester in Ggw. von Piperidin. Bei Anwendung von 5 g Salicylester (1 Mol.) und 7 g Phenylhydrazin (2 Mol.) wird das *Phenylhydrazon der Salicylsäure*, $C_{13}H_{12}N_2O_2$, in einer Ausbeute von 0,7—0,8 g erhalten; aus sd. W. oder 30%ig. A. umkrystallisiert, weiße Blättchen, F. 130°, fast unl. in k., swl. in w., ll. in sd. W., l. in Bzl., Chlf., sll. in Methylalkohol, A. Ä., Aceton, wl. in 30%ig. A. in der Kälte, ll. in der Wärme. In fixen und kohlensauren Alkalien l. unter Salzbildung, durch verd. SS. unverändert ausfällbar; wird es in konz. H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst, fällt es beim Erkalten unzers. wieder aus. Da es Carbonate zers., muß es als S. betrachtet werden u. nebenstehende Strukturformel haben. Die k. wss. Lsg. reagiert schwach, die sd. ausgesprochen sauer; bei längerem Erhitzen des festen Phenylhydrazons über 100° tritt Zers. unter Rotfärbung ein; mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. färbt es sich nach dem Erwärmen violett, bei Zusatz von A. schon in der Kälte; die Färbung verschwindet bei Zusatz von Piperidin; andere Lsgg. geben ebenfalls violette bis braune Färbungen oder Ndd. Das Phenylhydrazon besitzt stark reduzierende Eigenschaften, weshalb die Darst. der Ag-, Pt-, Au- und Cu-Salze nicht gelingt. Das Ammoniumsalz zers. sich beim Eindunsten seiner Lsg. im Vakuum.



Die geringe Ausbeute hat ihren Grund in der B. des *Piperidinsalzes*, $C_{13}H_{12}N_2O_2 \cdot C_5H_{11}N$, das sich bei stärkerem Zusatz von Piperidin bis zu 55—60% der Theorie bildet. In Alkalien ist es langsam l., leichter beim Erwärmen unter Abgabe von Piperidin. Aus diesen Lsgg. wird durch verd. SS. das Phenylhydrazon gefällt. Dieses bildet sich auch bei längerer Wasserdampfdest. des Piperidinsalzes. Das Salz bildet weiße Blättchen, F. 162°, fast unl. in k. W., Bzl., PAe., Aceton, Chlf.,

ll. in sd. W. u. w. A., swl. in 30%ig. A. in der Kälte, ll. in der Wärme; es zers. sich beim Kochen. Die wss. Lsg. reagiert in der Kälte neutral, in der Hitze stark alkal., beim Trocknen bei 100° schmilzt es unter Abgabe von Piperidin zu einer braunroten, schmierigen M. zusammen. — Der Kondensationsprozeß verläuft wahrscheinlich in drei Phasen: zuerst B. des Methylesters des Phenylhydrazons, der vom W. und Piperidin sofort zur Phenylhydrazonsäure verseift wird; diese bildet mit dem Kondensationsmittel das Piperidinsalz, das seinerseits durch längere Dest. mit Wasserdampf wieder in die freie S. verwandelt wird. — Kondensationsverss. mit freier Salicylsäure und dem Na-Salz blieben erfolglos; Verss. zur Darst. des Phenylhydrazids etc. sind im Gange; Verss. der Kondensation des Salicylesters mit Aldehyden u. gasförmiger HCl wurden wegen der Veröffentlichung von MADSEN (Arch. der Pharm. **245**. 42; C. **1907**. I. 1322) abgebrochen. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1099—1106. 25/9. [11/7.*] 1907. Graz. Chem. Inst. d. K. K. Univ.) BUSCH.

Hans Meyer, *Über das vermeintliche Phenylhydrazon der Salicylsäure.* Nachdem Vf. früher (Monatshefte f. Chemie **24**. 832; C. **1904**. I. 366) gefunden hatte, daß Orthooxybenzaldehyd 75% des für eine einbasische S. erforderlichen Quantums Alkali zu binden vermag, hat er eine Anzahl o-substituierter Phenole in dieser Richtung geprüft, um den Einfluß anderer Substituenten auf die Acidität des Hydroxyls zu studieren. Während die Resultate dieser Unterss. später diskutiert werden sollen, führt Vf. hier nur eine Versuchsreihe an, die in Beziehung zu der Titelsubstanz steht. In der Salicylsäure ist bekanntlich das Phenolhydroxyl kaum merklich sauer; daß das Carboxyl hier statt negativierend entgegengesetzt wirkt, wird durch die Überlegung verständlich, daß nicht das freie Carboxyl COOH, sondern die wahrscheinlich sogar positivierende Gruppe COOMe in Frage kommt. Treten an Stelle des Alkalis weniger positive Reste, wird das Phenolhydroxyl wieder saurer, noch mehr, wenn auch der O des Carboxylhydroxyls mitsubstituiert wird, wie folgende Verss. zeigen; *Salicylsäuremethylester* zeigte sich nahezu neutral; *Salicylsäurephenylester* (*Salol*) verbraucht bei der Titration mit wss. Lauge in methylalkoh. Lsg. bis zur deutlichen Rosafärbung des zugesetzten Phenolphthaleins 30% der für ein Äquivalent berechneten Kalimenge; *Salicylsäure-α-naphthylester* (*Alphol*) neutralisiert nahezu 40% Kali. Es gibt im Gegensatz zur Salicylsäure und ihrer hier erwähnten Derivate in kons. H_2SO_4 mit $FeCl_3$ eine smaragdgrüne Farbenrk.; *Salophen* neutralisiert ca. 30% Kali, *Saligenin* ca. 20%; *Salicylaldehyd*, wie schon mitgeteilt, ca. 75%; *Salicylsäureamid* über 90%, *Salicylsäureanilid* ca. 95%, und *Salicylsäurephenylhydrazid* verbraucht fast ein ganzes Äquivalent zu seiner Neutralisation. — Die zuletzt genannte Substanz, F. 130—131°, ist jedenfalls der von SCHRÖTTER und FLOOH (vgl. vorstehendes Ref.) erhaltene Körper, den diese für das Phenylhydrazon halten in der u. a. von RAIKOW (Chem.-Ztg. **27**. 1099; C. **1903**. II. 718) als falsch erwiesenen Annahme, daß Phenole keine Carbonate zersetzen können. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1381—84. 30/12. [10/10.*] 1907. Prag. Chem. Lab. d. K. K. deutschen Univ.) BUSCH.

J. Moll van Charante, *Untersuchungen über die Körper, welche bei der Synthese der Salicylsäure eine Rolle spielen.* Die Unterss., über die bereits früher (Chemisch Weekblad **4**. 324; C. **1907**. II. 48) berichtet ist, nötigen dem Vf. den Gedanken auf, daß die B. des *Natriumsalicylats* ausgehend vom Natriumphenylat nicht so einfach ist, wie man gewöhnlich annimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 58—77. Januar.) LEIMBACH.

S. Gabriel, *Über einige synthetisch verwertbare Derivate der Aminosäuren.* Nach einer früheren Mitteilung des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2649; C. **1907**. II. 330)

lassen sich die Phthaliminofettsäuren mit Leichtigkeit einerseits in die zugehörigen Säurechloride überführen, andererseits leicht bromieren; so wurde z. B. aus Phthalylglycin das *Phthalylglycylchlorid*, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot COCl$, und aus β-Phthalylalanin das *β-Phthalyl-α-bromalanin*, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$, gewonnen. Beide Prodd. sind sehr reaktionsfähig. Der Vf. berichtet über einige Umsetzungen dieser Körperklassen.

I. Phthalylglycylchlorid. Das Chlorid, das unter vermindertem Druck unzers. dest., zerfällt teilweise bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck. Bei dieser Zers., die bei relativ niedriger Temperatur (ca. 240°) verläuft und durch Zusetzen einiger Stäubchen $ZnCl_2$ erleichtert wird, entweicht CO, u. es entsteht *Chlormethylphthalimid*, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2Cl$, vom F. 133—134°. Während sich, wie früher gezeigt, das Chlor des Phthalylglycylchlorids gegen Phenyl unter Bildung des Phenacylphthalimids austauschen läßt, gelingt es nicht, das Halogen unter Anwendung von Zinkmethyl in äth. oder benzolischer Lsg. durch Methyl zu ersetzen. — Das oben erwähnte Chlormethylphthalimid wird zweckmäßig durch Erwärmen von Oxymethylphthalimid mit rauchender HCl auf 50° dargestellt. Analog läßt sich mittels rauchender HBr, bezw. HJ das *Brommethylphthalimid* (F. 149—150°) und das *Jodmethylphthalimid*, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2J$, gewinnen. Letzteres krystallisiert aus Essigester in gipsähnlichen Formen vom F. 153°.

II. β-Phthalylalanylchlorid. $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$, aus Phthalyl-$\beta$-alanin und PCl_5 auf dem Wasserbade. Hellgelbes Öl, das zu einer strahlig krystallinischen M. vom F. 107—108° erstarrt. Wird beim Kochen mit W. in Phthalylalanin u. HCl zerlegt. — Das Chlorid gibt mit Bzl. und $AlCl_3$ das *β-Phthalimidopropiophenon*, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$; schwach gelbliche, rhombische Blättchen aus A., F. 130—131°. — Beim Erhitzen mit Eg. u. rauchender HCl im Rohr auf 150° wird das Keton in Phthalsäure u. das *salzsaure β-Aminopropiophenon*, $NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$,HCl, gespalten; flache Prismen, F. 128° unter Zers.; sll. in W.; die Lsg. reduziert im Gegensatz zu dem α-isomeren Aminoketon nicht FEHLINGsche Lsg. Aus der Lsg. wird durch KOH die Base als Öl gefällt, das sich beim Kochen der alkal. Fl. unter B. von NH_3 und einem acetophenonartig riechendem Öl zers. — Pikrat. Nadeln, F. 155° nach vorherigem Sintern. — $(C_9H_{11}ON\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln, färbt sich oberhalb 200° dunkler und schm. nach vorherigem Sintern bei 215° unter Aufschäumen. — Während nach früheren Unterss. des Vf. α-Aminoketonsalze mit K-Cyanat, bezw. -Rhodanat nicht die entsprechenden Harnstoffe, sondern Verbb. ergaben, die 1 Mol. W. weniger enthalten und nach W. TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 277; **32**. 3156; C. **94**. I. 493; **1900**. I. 26) ähnliches beim Diacetonamin stattfindet, wird beim Erwärmen von salzsaurem β-Aminopropiophenon und K-Cyanat in W. auf dem Wasserbade der *Propiophenonylharnstoff*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, erhalten; Nadeln aus A., F. 129°; ll. in h. W. — Erhitzt man den Harnstoff in W. mit H_2SO_4, so erhält man eine Verb., die aus A. in drei- u. viereckigen Blättchen krystallisiert und vermutlich als ein Anhydroprod. des Harnstoffes, das *Phenyloxydihydropyrimidin*, $C_6H_5\cdot C(=N\cdot CH_2\cdot CH_2)\cdot NH\cdot CO$, aufzufassen ist. Auf die Anhydroverb. deutet auch das aus der HCl-Lsg. des Reaktionsprod. durch $PtCl_4$ erhaltene Salz, $(C_{10}H_{10}ON_2)_2H_2PtCl_6$; reiskornähnliche Krystalle, schm. nicht bis 260°. — Analog dem Diacetonamin gibt das freie β-Aminopropiophenon mit Phenylsenföl den *Propiophenonylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$; sechseckige Blätter aus verd. A., F. 90°.

III. β-Phthalyl-α-bromalanin, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. Diese Verb. gibt beim Erhitzen mit HBr im Rohr auf 160° das *bromwasserstoffsaure α-Brom-β-alanin*, $NH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$,HBr; Blätter, zers. sich bei ca. 190° nach vorherigem

Sintern. — Zur Überführung in Isocystein wurde die Phthalylverb. durch Methylalkohol, bezw. A. + HCl zunächst in den *Methyl-* (F. 52—53°), bezw. *Äthylester* (F. 48—50°) übergeführt. Aus dem Äthylester wurde dann in alkoh. Lsg. durch Rhodankalium der *β-Phthalyl-α-rhodanalaninester*, $C_6H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot CH(SCN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, dargestellt; Nadeln aus A., F. 83—85°. Diese Verb. kann ebenso wie das von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 637; C. **1905**. I. 805) beschriebene Rhodandihydrouracil durch HCl bei 170° zu Isocystein, $NH_2\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$, aufgespalten werden.

IV. Verss. mit Phthalyl-α-alanin, $C_6H_4O_2:N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Diese Verb. gibt mit Brom in Ggw. von rotem P das *Tribromäthylphthalimid* vom F. 192°, dem mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel $C_6H_4O_2:N\cdot CBr_2\cdot CH_2Br$ (vergl. dazu SACHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1233; C. **98**. II. 35) zukommt. — Beim Erwärmen des Phthalylalanins mit PCl_5 auf dem Wasserbade wird das *Phthalylalanylchlorid*, $C_{11}H_8O_3NCl$, erhalten; harte, ll. Krystallmasse vom F. 73°. Das Chlorid wird durch sd. W. in HCl u. Phthalylalanin gespalten u. durch A. in den Phthalylalaninester (F. 61—63°) verwandelt. — Mit Bzl. und $AlCl_3$ gibt das Chlorid das *α-Phthalimidopropiophenon*, $C_6H_4O_2:N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$; Nadeln u. Prismen aus A.; F. 87 bis 88°. Dieser Körper ist identisch mit der von CHR. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 3251; C. **90**. I. 264) aus Brompropiophenon dargestellten Verb.; dem benutzten *Brompropiophenon* kommt mithin, wie SCHMIDT vermutete, die Zus. $C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$ zu. — Zur Abspaltung der Phthalsäure wird die Phthalylverb. mit rauchender HCl und Eg. auf 138° erhitzt oder durch Erwärmen mit 17%ig. KOH zunächst in die entsprechende Phthalaminsäure übergeführt, u. diese durch Kochen mit 20%ig. HCl hydrolysiert. Das hierbei erhaltene *salzsaure α-Aminopropiophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3, HCl$, ist bereits von BEHR-BREGOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1521; C. **97**. II. 205) beschrieben. — Pikrat, F. 164—165°. — Pt-Salz, F. 205—206°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 242—50. 8/2. [17/1.] Berlin. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Zimtsäure und der Hydrozimtsäure durch alkoholische Salzsäure*. (Vgl. SUDBOROUGH, LLOYD, Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. 240; C. **98**. I. 322.) Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeit der Hydrozimtsäure in sehr wasserarmen, weingeistigen Lsgg, wenigstens innerhalb der Versuchsfehler, der HCl-Konzentration proportional gefunden. Die Abhängigkeit der Veresterungskonstanten vom Wassergehalt des Alkohols und der HCl-Menge lassen sich durch nachstehende Formeln (für BRIGGsche Logarithmen, 25° und Zeit in Stunden) ausdrücken:

bei Zimtsäure: $\frac{1}{k} = 0{,}665 + \frac{4{,}876}{c} - \frac{1{,}678}{c^2} + \left(2{,}911 - \frac{3{,}212}{c} + \frac{4{,}358}{c^2}\right)w + \left(-27{,}54 + \frac{31{,}78}{c} - \frac{2{,}284}{c^2}\right)w^2.$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0{,}03$ bis 1,3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0{,}15$ bis 0,66;

bei Hydrozimtsäure: $\frac{1}{k} = 0{,}0601 + \frac{0{,}083\,37}{c} + \frac{0{,}005\,244}{c^2} + \left(-0{,}2169 + \frac{0{,}2494}{c} + \frac{0{,}030\,65}{c^2}\right)w + \left(-0{,}4866 + \frac{0{,}4962}{c}\right)w^2.$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0{,}03$ bis 1,3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0{,}16$ bis 0,66. Die wegen der Äthylchloridbildung nötigen Korrekturen (vgl. Monatshefte f. Chemie **28**. 559; C. **1907**. II. 1153) sind bereits

angebracht. Die Doppelbindung am α-Kohlenstoffatom übt einen sehr stark verzögernden Einfluß aus, Zimtsäure verestert ungefähr 40-mal langsamer als Hydrozimtsäure. — Der Vf. hat auch das Verhalten von Zimtsäure und Hydrozimtsäure mit dem der früher untersuchten SS. (Benzoesäure) verglichen u. trotz des großen Unterschiedes in den Veresterungsgeschwindigkeiten analog gefunden. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1137—62. Nov. [16/5.*] 1907. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Nitrozimtsäuren durch alkoholische Salzsäure.* (Vgl. SUDBOROUGH, LLOYD, l. c.) Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeiten der o-, m- u. p-Nitrozimtsäure in wasserarmem Alkohol gemessen u. die der beiden zuerst genannten SS. der HCl-Konzentration proportional, die der p-Säure aber rascher anwachsend gefunden; doch besteht bezüglich dieses Punktes wegen der Unsicherheit der Konstanten der letzteren S. noch einiger Zweifel. Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeit der m-Nitrobenzoesäure auch in wasserreicherem A. gemessen; ihre Konstante läßt sich (für BRIGGsche Logarithmen u. 25°) nach

$$\frac{1}{k} = 1{,}398 + \frac{2{,}768}{c} + \frac{0{,}04078}{c^2} + \left(13{,}62 - \frac{16{,}81}{c} + \frac{5{,}469}{c^2}\right)w + \left(-28{,}38 + \frac{32{,}42}{c} - \frac{3{,}386}{c^2}\right)w^2$$

als Funktion vom Wassergehalte des A. und von der HCl-Konzentration darstellen. Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0{,}02$ bis 1,3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0{,}16$ bis 0,66. — Die m-Nitrozimtsäure verestert am langsamsten, die o-Nitrozimtsäure wahrscheinlich am raschesten. Die Nitrogruppe wirkt beim Eintritt in den Benzolkern der Zimtsäure beschleunigend auf die Veresterungsgeschwindigkeit, Nitrozimtsäuren verestern etwa $1^1/_2$—2mal rascher als die Zimtsäure. Die Löslichkeiten in A. von 99,97 Gewichtsprozenten sind bei 25°: o-Nitrozimtsäure = 0,0107 Mole (2,0 g) im l; m-Nitrozimtsäure (F. 200—201°): 0,0519 Mole (= 10,0 g) im l; p-Nitrozimtsäure: 0,0050 Mole (= 0,97 g) im l. — Bei allen Verss. *eichte* der Vf. die *Pipetten* mit A., er fand dabei durchschnittlich ein um ca. 1‰ kleineres Volumen als beim Eichen mit W. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1163—86. Nov. [11/7.*] 1907. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

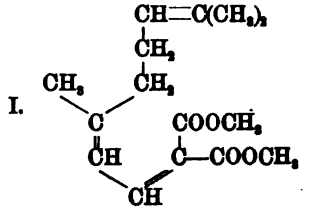
Anton Kailan, *Über die Veresterung der Mandelsäure (Paramandelsäure) und der Benzoylameisensäure.* Der Vf. hat die Veresterungsgeschwindigkeit der *Mandelsäure* unter dem Einflusse von alkoh. HCl sowohl in absolutem als auch in wasserreicherem A. bei 25° gemessen und in ersterem der HCl-Konzentration angenähert proportional, in letzterem rascher anwachsend gefunden. Aus dem Ester und HCl findet keine Äthylchloridbildung statt. Der *Mandelsäureäthylester* wird bei der Titration mit $Ba(OH)_2$ verseift, weshalb der Vf. mit NH_3 titrierte (Rosolsäure als Indicator). Nach der Formel:

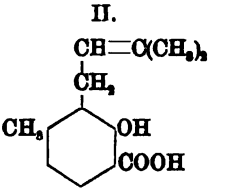
$$\frac{1}{k} = 0{,}0999 + \frac{0{,}1508}{c} - \frac{0{,}003324}{c^2} + \left(-0{,}2073 + \frac{0{,}04395}{c} + \frac{0{,}1236}{c^2}\right)w + \left(-0{,}7412 + \frac{1{,}017}{c} - \frac{0{,}0619}{c^2}\right)w^2,$$

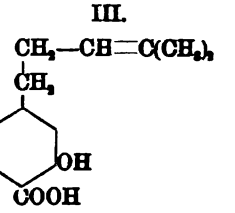
gültig für Wassergehalte von $w = 0{,}01$ bis 1,3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0{,}16$ bis 0,71, stellen sich die monomolekularen Konstanten der Mandelsäure als Funktionen vom Wassergehalt des A. u. der HCl-Konzentration dar. Der Vf. hat auch die Veresterungsgeschwindigkeit der Mandelsäure ohne Katalysator sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem A. gemessen; in ersterem steigen die

monomolekularen Konstanten mit der Mandelsäurekonzentration an, die bimolekularen fallen dagegen. — Die Veresterungsgeschwindigkeit der *Benzoylameisensäure* hat der Vf. wenigstens der Größenordnung nach bestimmt. — Die OH-Gruppe am α-Kohlenstoffatom wirkt nur schwach, der Carbonylsauerstoff stark verzögernd auf die Veresterungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß von HCl: Benzoylameisensäure verestert etwa zehnmal langsamer als Mandelsäure, aber etwa zehnmal rascher als Benzoesäure. — Bei gleichzeitiger Veresterung von Zimt- und Benzoesäure durch alkoh. HCl wird die Veresterungsgeschwindigkeit keiner der beiden SS. durch die Anwesenheit der anderen beeinflußt. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1187—1210. Nov. [11/7.*] 1907. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Hans Meerwein, *Kondensationsreaktionen α,β-ungesättigter Aldehyde. Benzolringbildungen.* (I. Abhandlung.) Vf. hat gefunden, daß der aus Citral u. Malonester nach der KNOEVENAGELschen Methode entstehende *Citralidenmalonester* (I.) beim Verseifen unter intramolekularer Kondensation eine *homologe Salicylsäure* liefert, die eine der beiden Formeln II. oder III. besitzen muß. Man hätte danach

I.


II.


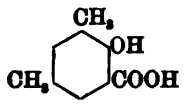
III.


erwarten können, daß alle α,β-ungesättigten Aldehyde, welche neben der doppelten Bindung eine Methyl- oder Methylengruppe enthalten, in analoger Weise mit Malonester homologe Salicylsäuren liefern würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. So liefert *Crotonylidenmalonester* keine homologe Salicylsäure, während die Rk. mit *α-Methyl-β-äthylacrolein* wieder glatt verläuft und *Oxymesitylensäure* liefert. Beim *α-Isopropyl-β-isobutylacrolein* scheint der sterische Einfluß der substituierenden Radikale die Rk. zu verhindern. Das Ausbleiben der Rk. beim Crotonylidenmalonester deutet darauf hin, daß substituierende Radikale die Ringschließung begünstigen. Das aus Crotonaldehyd und Aceton dargestellte Sorbinsäuremethylketon, $CH_3 \cdot CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$, läßt sich nicht zum Ring (Bildung von Toluol) schließen; ebensowenig liefert o-Tolylidenaceton, $C_6H_4(CH_3) \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot CH_3$, Methylnaphthalin.

Experimenteller Teil. *Citralidenmalonsäuremethylester*, $C_{15}H_{22}O_4$ (I.). Aus 100 g Citral und 80 g Malonsäuremethylester bei —10° mit 10 Tropfen Piperidin bei vierwöchentlichem Stehen. Dickflüssiges Öl. Kp_{20}. 190—195°. D^{15}. 1,043. n_D^{15} = 1,5126. *Säure $C_{12}H_{16}O_3$ (3-Isoamenyl-4-methylsalicylsäure* [II.] oder *4-Isohexenylsalicylsäure* [III.]). 50 g Citralidenmalonsäuremethylester werden mit 100 g NaOH in 300 g A. einen Tag lang zum Sieden erhitzt. Nadeln aus 80%igem A.: F. 166—167°; sll. in Ä., A., Chlf.; swl. in Bzl., Lg.; swl. in W. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen und ist mit überhitztem Dampf (150°) flüchtig. *Dibromid*, $C_{12}H_{16}O_3Br_2$, entsteht in Chlf. Derbe Prismen aus A.; F. 160—161°. — *Crotonylidenmalonsäuremethylester*, $C_9H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH{=}CH{-}CH{=}C(COOCH_3)_2$. Aus 20 g Crotonaldehyd und 38 g Malonsäuremethylester bei —5° mit 0,25 g Piperidin und zweitägiges Erwärmen auf 70—80°. Gelbliches Öl; Kp_{15}. 130—135°. D^{15}. 1,1105. n_D^{15} = 1,48849.

α-Methyl-β-äthylacrylidenmalonsäuremethylester, $C_{11}H_{16}O_4$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{=}C(CH_3) \cdot CH{=}C(COOCH_3)_2$. Aus 40 g α-Methyl-β-äthylacrolein, 58 g Malonsäure-

methylester und 2 g Piperidin bei achttägigem Erwärmen auf dem Wasserbade; Kp_{16}. 139—145°. — *Oxymesitylensäure* (IV.). Aus 15 g des vorstehenden Esters bei zweitägigem Erwärmen auf dem Wasserbad und 6-stünd. Kochen mit 70 g 10%iger alkoh. Natronlauge. Weiße Nadeln; F. 180°. — *o-Tolylidenmalonsäuremethylester*, $C_{13}H_{14}O_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}C(COOCH_3)_2$. Aus 15 g o-Tolylaldehyd, 18 g Malonsäuremethylester und 5 Tropfen Piperidin bei zweitägigem Stehen u. eintägigem Erhitzen auf dem Wasserbad. Weiße Krystalle; F. 59—60°; Kp_{11}. 165—170°.

IV. 

Sorbinsäuremethylketon, $C_7H_{10}O$ = $CH_3 \cdot CH{=}CH{-}CH{=}CH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus 100 g Aceton, 350 ccm W., 40 ccm 10%ig. Natronlauge und 50 g Crotonaldehyd bei 5—6° nach mehrstündigem Stehen. Gelbliches Öl; Kp_{16}. 78—80°. Absorbiert Sauerstoff unter Verharzung. *Oxim*, $C_7H_{11}ON$. Aus 9 g Keton und 6 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 ccm Methylalkohol bei dreitägigem Stehen. Zähes Öl; Kp_{14}. 124—125°. Nadeln aus Lg.; F. 90—92°. *Semicarbazon*, $C_8H_{13}ON_3$. Blättchen aus verd. A.; F. 157—158°. *Phenylhydrazon*. Gelbliche Blättchen aus verd. A. Verschmiert an der Luft; F. 70—71°. Das Keton liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit Chlf. und Sorbinsäure. — *o-Tolylidenaceton*, $C_{11}H_{12}O$. Wird analog dem Benzylidenaceton dargestellt. Farbloses Öl; Kp_{16}. 136—138°. Erstarrt im Eisschrank. F. unter Zimmertemperatur. (LIEBIGS Ann. **358**. 71—91. 6/12. [7/10.] 1907. Bonn. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

Léon Brunel, *Über das sich vom β-Hexahydrocarvacrol ableitende Keton.* Das Hexahydrocarvacrol oder β-Carvacromenthol (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1245; C. **1906**. I. 345) geht bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. in das mit dem *i-Tetrahydrocarvon* von BAEYER u. WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 822; LIEBIGS Ann. **277**. 130) identische *Carvacromenthon* über. Farblose, sehr bewegliche, nach Kümmel riechende Fl., Kp. 221—221,5°, D^0. 0,908, erstarrt bei —10° noch nicht, bildet eine in Ggw. von W. unbeständige, krystallinische Disulfitverb., $C_{10}H_{18}OH \cdot SO_3Na$, regeneriert bei der Einw. von Na + A. das β-Carvacromenthol (*Tetrahydrocarveol*). *Oxim*, farblose Nadeln aus Holzgeist, F. 104,8°. *Carvacromenthylamin*, $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$, farblose Fl. von kräftigem, unangenehmem Geruch, Kp. 210,5—211°, ll. in A. u. Ä., zieht begierig CO_2 aus der Luft an; Chlorhydrat, $C_{10}H_{21}N \cdot HCl$, farblose, geruchlose Nadeln, F. 219—220°. ll. in W., A. und einem Gemisch aus gleichen Vol. A. u. Ä. Das Carvacromenthon bildet ein Gemisch von 2 isomeren *Semicarbazonen*, $C_{10}H_{19}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle aus Holzgeist, F. 173° u. Krystalle aus sd. PAe., F. 135—136°. — Diese, sämtlich optisch inaktiven Verbb. sind Derivate des Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanol-2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1427—29. [30/12*. 1907.].) DÜSTERBEHN.

J. Kondakow, *Thujen- und Carvestrendihaloidhydrate.* Die Abhandlung hat den Charakter einer Prioritätsreklamation des Vf. gegenüber den Unterss. WALLACHS u. SEMMLERS über die *Dihalogenhydrate des Terpinens*. Vf. hat, wie er in früheren, von ihm angeführten Veröffentlichungen mitteilte, die B. dieser Verbb. aus Gliedern der Thujylreihe (Thujylalkohol, den bicyclischen Thujenen und Sabinen) schon vor den genannten Forschern beobachtet, allerdings das feste Dichlorhydrat vom F. 50° für dasjenige des Dipentens gehalten und das feste Dibromhydrat, F. 58—59°, für ein Gemenge von cis- u. trans-Dipentendibromhydrat angesehen. Auch den diesen Verbb. zugrunde liegenden KW-stoff, also das Terpinen, hat Vf. vor allen anderen sowohl aus dem festen Dichlorhydrat, F. 50°, als auch aus dem flüssigen cis-Dibromhydrat in reinem Zustande dargestellt; er ist der Meinung, daß Präparate, die aus dem Dibromhydrat mittels Chinolin oder, wie der KW-stoff WALLACHS, aus

dem Dichlorhydrat mittels Anilin gewonnen wurden, teilweise isomerisiert gewesen sein können.

Des weiteren weist Vf. auf die Ähnlichkeit hin, die die Dihaloidhydrate des Carvestrens mit denen des Terpinens haben. Die vergleichende krystallographische Unters. eines Carvestrendibromhydrats — das durch Einw. von HBr auf Carvestren (aus Fenchyldichlorhydrat, F. 49—51°) erhalten worden war — und eines aus Thujen (aus Thujylchlorid) gewonnenen Dibromhydrats ergab, daß beide, die übrigens durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. in Anteile von etwas verschiedenem F. zerlegt werden konnten, im hexagonalen System „in Form polysynthetischer Zwillingskrystalle" krystallisieren. Einer weiteren Besprechung dieser Tatsache enthält sich Vf. vorläufig, er betont aber von neuem, daß weder die Haloid-, noch die Sauerstoffderivate des Carvestrens denen des Silvestrens entsprechen, daß diese beiden KW-stoffe verschieden sind und daß das Carvestren, seinen Eigenschaften nach, dem Terpinen näher steht, als dem Silvestren. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 135—40. 7/2. 1908. [6/12. 1907.] Dorpat.) HELLE.

Ph. Barbier und **V. Grignard**, *Neue Methode zur Hydratation des Pinens.* Das nachstehend beschriebene Verf. ermöglicht es, das nicht in Rk. tretende Pinen unverändert wiederzugewinnen. Man löst 1 kg frisch gereinigtes l-Pinen in 1 kg Eg., versetzt die Lsg. mit 100 g einer 50%ig. wss. Lsg. von Benzolmonosulfosäure, schüttelt, bis die beiden Schichten sich zu einer homogenen Fl. vereinigt haben, läßt 12 Stunden stehen und gießt in W. Die in W. unl. Schicht lieferte bei der Rektifikation unter vermindertem Druck neben unverändertem Pinen, einem Terpadien, einem Gemisch von Borneol und Fenchylalkohol 340 g reines *Terpineol* vom F. 35° (als Acetate). — Wird reines Pinen nur mit 50%ig. Benzolsulfosäurelsg. ohne Zusatz von Eg. geschüttelt, so entsteht neben etwas Terpineol und einer größeren Menge von hochsiedenden Polymeren eine gewisse Menge von *Terpinhydrat.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1425—27. [30/12*.] 1907.) DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power u. **Arthur Henry Salway**, *Die Bestandteile des ätherischen Öles der Muskatnuß.* Das aus guten Muskatnüssen von Ceylon durch Dest. in einer Ausbeute von 6,94% gewonnene Öl war eine fast farblose, klare Fl. von D^{15}_{15}. 0,8690, $\alpha_D = +38°4'$ im 1 dm-Rohr, SZ. 0,81, EZ. 3,15. Dem Öl wurde durch Schütteln mit einer gesättigten wss. Natriumdisulfitlsg. nur eine Spur einer wohlriechenden Substanz entzogen, die nicht identifiziert werden konnte; dagegen löste 5%ig. NaOH einen Teil des Öles, der nach dem Ansäuern der alkal. Lsg. mit Na_2CO_3-Lsg. behandelt wird, wobei *Myristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, Krystalle aus A., F. 54°, gel. wird; die zurückbleibenden phenolartigen Stoffe werden bei 75 mm fraktioniert: die Fraktion 164—174° liefert bei der Benzoylierung die *Benzoylverb. des Eugenols*, $C_{17}H_{16}O_3$, Prismen aus A., F. 67—69°, während aus der Fraktion 174 bis 180° die *Benzoylverb. des Isoeugenols*, $C_{17}H_{16}O_3$, F. 96—100°, erhalten wird; aus der Fraktion über 180° konnte nichts isoliert werden. — Das mit NaOH behandelte Öl wurde fraktioniert, wobei ca. 87% unterhalb Kp_{60}. 110° übergehen; diese Terpenfraktion enthielt keine olefinischen Terpene und kein Phellandren. Die über und unter 110° (60 mm) siedenden Teile wurden unter gewöhnlichem Druck destilliert, worauf die über 190° siedenden Anteile mit alkoh. KOH hydrolysiert wurden; das hierbei als unverseifbar abgetrennte Öl wird zusammen mit dem unter 190° siedenden einer systematischen Fraktionierung unterworfen. Die Fraktion 156—159° besteht aus *Pinen*, $C_{10}H_{16}$ (*Nitrosochlorid*, F. 108°; *Nitrolbenzylamin*, F. 123°). Fraktion 159—161° ist bei weitem die größte und besteht aus einem Gemisch von Pinen und Camphen, das mit Eg. und H_2SO_4 in Isoborneolester übergeführt u. in Form von Isoborneolphenylurethan, F. 138°, u. daraus isoliertem Isoborneol identi-

fixiert wird; die folgenden Fraktionen sind dieser ähnlich. Fraktion 170—180° ist noch frei von sauerstoffhaltigen Stoffen, riecht deutlich citronenähnlich und bildet ein Bromprod., F. 124—125°, womit die Anwesenheit von Dipenten bewiesen ist. Fraktion 195—205° enthält neben etwas Terpen eine Verb. $C_{10}H_{18}O$, die sich als d-*Linalool* erweist, da man nach vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure u. Fraktionierung der Prodd. eine nach Citronen riechende Fraktion erhält, die mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure α-Citryl-β-naphthacinchoninsäure, F. 200°, liefert. — Die weitere Unters. der sauerstoffhaltigen Bestandteile sowie die der bei der Hydrolyse des Öles erhaltenen Säuren wird wegen ihrer relativ geringen Mengen an einer großen Quantität eines sogenannten **schweren Muskatnußöles** durchgeführt, das durch Dest. von dem größten Teil der KW-stoffe befreit war; es zeigte D^{20}_{20}. 1,102, $[\alpha]_D = +1° 17'$ im 1 dm-Rohr, VZ. 6,1. Die Vorbehandlung des Öles erfolgte wie oben, nur enthielt es keine freie Myristinsäure; die Fraktionierung des hydrolysierten Öles geschah bis 265° unter gewöhnlichem Druck, darüber hinaus bei 40 mm.

Die Fraktion unter 195° wurde nicht untersucht; in Fraktion 195—205° wurde wieder Linalool gefunden. Die große Fraktion 205—215° hatte die Zus. $C_{10}H_{18}O$; ihre Unters. war der besondere Zweck der vorliegenden Arbeit, da in ihr das „Myristicol" enthalten sein mußte. Behandelt man einen Teil des Öles mit kons. wss. HJ, so erhält man das *Dipentendihydrojodid*, $C_{10}H_{18}J_2$, farblose Prismen aus PAe., F. 80°, was auf die Anwesenheit großer Mengen Terpineol hinweist. Der Beweis hierfür folgt aus der B. des *Ketolactons* $C_{10}H_{16}O_2$ bei der Oxydation von 1 Teil der Fraktion (150 g) mit 8 Tln. $K_2Cr_2O_7$, 12 Tln. H_2SO_4 und 36 Tln. W., Prismen aus Ä., F. 62—63°. Das Ketolacton wurde durch Wasserdampf von flüchtigen Oxydationsprodd. befreit. Dem Destillat entzieht Ä. ein Öl, das mit Hydroxylamin ein nach dem Waschen mit PAe. erstarrendes *Dioxim*, $C_9H_{16}O_2N_2$, rechtwinklige Prismen aus A., F. 140°, liefert, dessen Hydrolyse zur Carbonylverb. aber nicht gelang, die sehr wahrscheinlich das Oxydationsprod. eines unbekannten Alkohols ist. Der PAe. hat das Dioxim vom Campher befreit, dessen Auftreten unter dem Oxydationsprod. das V. von Borneol in dieser Fraktion beweist. Das erhaltene Resultat stimmt mit dem Nachweis überein, daß das „Myristicol" im süßen Pomeranzenschalenöl Terpineol ist (STEPHAN, Journ. f. prakt. Ch. [2] **62**. 523; C. **1901**. I. 258). — Fraktion 215—225° enthält neben Anteilen der vorhergehenden Geraniol, das als Diphenylurethan, F. 82°, identifiziert wurde. — Fraktion 225—235° enthält außerdem Safrol, da bei der Oxydation mit Chromsäure Piperonal, F. 34—35°, erhalten wird. In den letzten 3 Fraktionen findet sich auch noch eine sehr geringe Menge eines Aldehyds, der ein β-Naphthacinchoninsäurederivat, Blättchen aus A., F. 248° (Zers.) liefert. Es folgen nun Übergangsfraktionen zur größten Fraktion des schweren Öles vom Kp_{40}. 171—173°; sie besteht aus fast reinem *Myristicin*, $C_{11}H_{12}O_3$, D^{20}_{20}. 1,1437, $\alpha_D = +0° 6'$, $n_D^{20} = 1{,}54032$ (vgl. THOMS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3446; C. **1903**. II. 1176). — *Dibrommyristicindibromid*, $C_{11}H_{10}O_3Br_4$, farblose, feine Nadeln aus A. + Essigester, F. 128—129°. — *Isomyristicin*, $C_{11}H_{12}O_3$, Nadeln aus A., F. 44°, Kp_{18}. 166°, $n_D^{44,5} = 1{,}56551$ (Myristicin: $n_D^{44,5} = 1{,}52927$). — *Dibromisomyristicindibromid*, $C_{11}H_{10}O_3Br_4$, Nadeln aus A. + Essigester, F. 156°.

Die bei der Hydrolyse des Öles erhaltene alkal. Lsg. wird eingeengt, mit H_2SO_4 sers. und mit Dampf destilliert. Das Destillat wird mit Ä. extrahiert, in der Lsg. bleibt hauptsächlich Essigsäure und etwas Ameisensäure; die extrahierten SS. werden destilliert, die einzelnen Fraktionen in Na-Salze verwandelt, die mit $AgNO_3$ fraktioniert gefällt werden: aus den Analysen scheint zu folgen, daß die öligen flüchtigen SS. aus Octylsäure neben geringen Mengen anderer SS. bestehen. Eine halbfeste M. im Destillationsgefäß wird auf Ton gestrichen u. aus verd. Essigsäure umkrystallisiert; man erhält hierbei eine neue einbasische *Säure* $C_{13}H_{18}O_3$ =

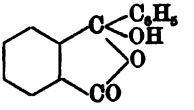
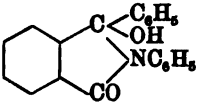
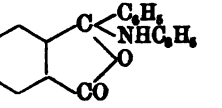
$C_{12}H_{17}O \cdot CO_2H$, hexagonale Prismen, F. 84—85°. Die quantitative Zus. des Öles ist ungefähr folgende: Eugenol und Isoeugenol ca. 0,2%, d-Pinen und d-Camphen ca. 80%, Dipenten ca. 8%, d-Linalool, d-Borneol, i-Terpineol und Geraniol ca. 6%, Safrol ca. 0,6%, Myristicin ca. 4%, freie Myristinsäure ca. 0,3%, kleine Mengen der anderen SS. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 285. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2037—58. Des. 1907. London, E. C. The Wellcome Chem. Research Lab.) FRANZ.

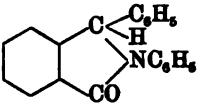
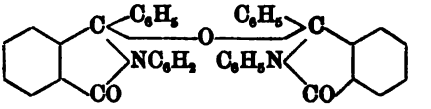
Hans Meyer, *Über Säureanilide, Anilosäuren und Pseudoanilide.* o-Aldehyd- und Ketonsäuren geben mit primären Basen vom Typus des Anilins folgende theoretisch möglichen Kondensationsprodd.:

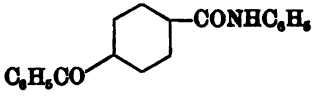
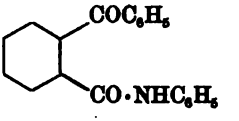
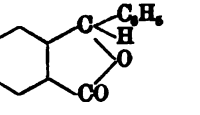
I. $-\overset{|}{C}=NC_6H_5$ $-COOH$ II. $-\overset{|}{C}=O$ $-CONHC_6H_5$ III. $-\overset{|}{C}=O$ OH $-C=NC_6H_5$

IV. $-\overset{|}{C}-OH$ $>O$ $-C=NC_6H_5$ V. $-\overset{|}{C}-OH$ $>NC_6H_5$ $-CO$ VI. $-\overset{|}{C}-NHC_6H_5$ $>O$ $-CO$.

Von den aromatischen o-Aldehydsäuren sind wahre Anilide (II.) noch unbekannt. Der Vf. bemühte sich, den beiden Formeln der aromatischen *Ketosäuren* entsprechende Paare von *Derivaten* darzustellen: Für die Methylester und Chloride ist dies gelungen, für N-haltige Isomere (Amide oder Anilide) bis jetzt nicht; ebenso war eine Entscheidung darüber zu fällen, welcher Reihe die einzelnen Derivate zugehören (vgl. das folgende Ref.). — Bei *Einw. von Anilin auf aromatische o-Ketosäuren* (o-Benzoylbenzoesäure) entstand ein *o-Benzoylbenzoesäureanilid*, welches bei der Titration das Verhalten einer Pseudosäure zeigte (verzögerte Titration). Auch bildet das farblose Prod. eine schwach gelb gefärbte Lsg. in Alkalien und ein deutlich gelb gefärbtes K-Salz und zeigt die Eigentümlichkeit vieler Pseudosäuren, ein abnormes Hydrat zu liefern. Danach käme dem Anilid Formel VIII. oder IX. zu, von denen VIII. den Vorzug verdient, falls man nicht die beiden Formeln als gleichberechtigten Ausdruck für eine Tautomerie ansehen will. — Neben dem Pseudoanilid entsteht bei Einw. von Anilin auf o-Benzoylbenzoesäure eine in Alkali unl. Verb. der Formel $C_{40}H_{32}O_3N_2$, d. h. eine um $^1/_2$ Mol. W. ärmere Verb. als das Pseudoanilid, deren B. Formel XI. Rechnung tragen würde. Entsteht kein

VII.  VIII.  IX. 

X.  XI. 

XII.  XIII.  XIV. 

anderes als Pseudoanilid, so muß dessen B. aus der Pseudoform der o-Benzoylbenzoesäure (VII.) erfolgen; jener Teil, der der normalen Carbonsäureform entspricht, reagiert nicht unter Wasserabspaltung, sondern bildet nur das Anilinsalz. — Aus

p-Benzoylbenzoesäure und Anilin scheidet sich selbst nach 6-stdg. Kochen nur das Anilinsalz ab. Das wahre Anilid derselben (XII.) bildet sich aus dem Chlorid der S. und Anilin. Das *o-Benzoylbenzoesäurechlorid* (dargestellt mittels Thionylchlorid) scheint mit Anilin in zweifacher Form zu reagieren, in der Hauptsache nach der Pseudoformel (B. des Pseudoanilids) u. daneben nach der Carbonsäurechloridformel (B. des Benzoylbenzoesäureanilids). Dagegen liefert das Chlorid mit Methylalkohol einen vollkommen einheitlichen Ester. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich dadurch auf, daß o-Benzoylbenzoesäurepseudoanilid mit Thionylchlorid sowohl als auch mit organisch gebundenem Cl (wie Acetylchlorid) oder mit Essigsäureanhydrid sich umlagert zu wahrem Anilid (XIII.).

Überträgt man diese Verss. auf Aldehydsäuren und auf aliphatisch-aromatische Ketosäuren, so zeigt sich, daß *Opiansäurepseudoanilid*, das bei der Titration übrigens keine Andeutungen von Pseudosäurenatur gibt, durch Kochen mit *Essigsäureanhydrid* in Alkali unl. Krystalle vom F. 179° liefert, die mit H_2SO_4 prachtvoll fuchsinrote Färbung geben. — Aus *Acetophenoncarbonsäure* u. Anilin entsteht ein anderer krystallisierender Körper (F. 203°) als das Acetophenoncarbonsäureanilid, das beim Erhitzen von Phthalylessigsäure mit Anilin sich bildet.

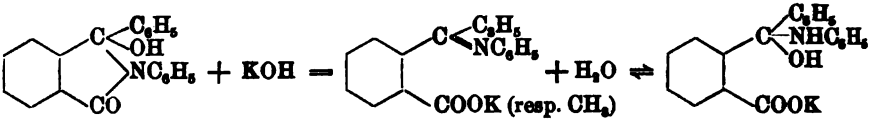
Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). *o-Benzoylbenzoesäurepseudoanilid* (VIII. oder IX.). Darst. durch Erhitzen von o-Benzoylbenzoesäure mit der dreifachen Gewichtsmenge Anilin. Beim Kochen des Reaktionsprod. mit A. und Filtrieren geht o-benzoylbenzoesaures Anilin in das Filtrat. Der Rückstand wird aus KOH und Essigsäure umgelöst und aus Aceton + W. oder Essigsäure umkrystallisiert. Glänzende Blättchen; F. 221°; l. in h. Alkoholen, Ä., h. Bzl. u. in Thionylchlorid, unl. in W.; ll. in h. Aceton u. Eg.; ll. in h., überschüssiger, verd. Lauge mit schwach gelber Farbe; bei Zusatz von konz. Lauge fällt ein öliges, gelbes K-Salz aus. Die aus der alkal. Lsg. gefällte Substanz enthält 1 Mol. H_2O; das Hydrat läßt sich aus Aceton oder Bzl. (bei nicht allzu langem Kochen) umkrystallisieren, F. 195° unter Zers.; geht durch Kochen mit A. quantitativ in die wasserfreie Substanz über; im Anilinbade wird das Hydratwasser vollkommen ausgetrieben; durch Kochen der gefällten Substanz mit A. oder Eg. entsteht sogleich die wasserfreie Substanz; gibt, gelöst in 90%iger Essigsäure, mit Zn auf dem Wasserbad *Phenylphthalidanilid*, $C_{20}H_{15}ON$ (X.); entsteht auch beim Erhitzen von 10 g Phenylphthalid, 25 g salzsaurem Anilin und 40 g Anilin; matte, kreidige Kryställchen (aus verd. Methylalkohol), F. 195°, wird beim Reiben elektrisch, zeigt die Tafelsche Anilidrk. — *Verb.* $C_{40}H_{30}O_3N_2$ (XI.?); harte Nädelchen (aus A.), F. 196°; unl. in h. Alkali, wird durch konz. HCl citronengelb, l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe.

p-Tolylphenylketon (*p-Toluylbenzol*); Darst. aus 1 kg Toluol, 50 g $AlCl_3$ und 100 g Benzoylchlorid und Dest. des Reaktionsprod. (Fraktionen 250—290° und 290 bis 300°); Krystalle (aus Ätheralkohol); gibt mit 4%iger Permanganatlösung in emaillierten Blechtöpfen (Deckel = mit W. gefüllte Porzellanschale) *p-Benzoylbenzoesäure;* Krystalle (aus 30%iger Essigsäure). NH_4-Salz; Nadeln (aus h. W.). — Die S. gibt beim Erwärmen der Thionylchloridlsg. das *Chlorid;* Krystalle; gibt mit durch Bzl. verd. Anilin das wahre *Anilid* (XII.); farblose Nädelchen (aus verd. Aceton), F. 171°; gibt mit konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$-Pulver bläulichrote Färbung.

o-Benzoylbenzoesäurechlorid; das der Carbonsäureform entsprechende Chlorid entsteht mittels PCl_5, mittels Thionylchlorid hergestelltes Chlorid gibt mit Bzl. u. Anilin das in Alkali l. Pseudoanilid u. das darin unl. wahre *Anilid* (XIII.); farblose Kryställchen (aus Essigsäure), F. 195°, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; gibt in 90%iger Essigsäure mit Zn *Phenylphthalid* (XIV.); Nadeln (aus Essigsäure), F. 115°. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1211—30. 30/11. [11/7.*] 1907. Prag. Chem. Lab. der Deutschen Univ.) Bloch.

Hans Meyer, *Die Konstitutionsbestimmung der isomeren o-Ketosäurederivate.* Die Lösung der Frage, welche der möglichen Konstitutionsformeln den einzelnen Vertretern der beiden Reihen sowie den freien SS. selbst zu erteilen sei, ergibt sich für die *Benzoylbenzoesäure* (und daraus mutatis mutandis für die übrigen aromatischen o-Ketosäuren) aus folgendem: Die Verss. zur Darst. des *Methylesters der p-Benzoylbenzoesäure* nach sämtlichen bekannten Methoden ergaben nur den bereits bekannten Ester vom F. 107° von PLASKUDA. Aus den Mutterlaugen wurden zwar öfters weit leichter l., niedriger schmelzende Fraktionen erhalten, bei deren Reinigung jedoch auch nur PLASKUDAscher Ester herauspräpariert werden konnte. Verss. zur Darst. eines gemischten Anhydrids mit Essigsäure (wie bei der o-Benzoylbenzoesäure) ergaben beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nur Ausscheidung von unveränderter p-Benzoylbenzoesäure in besonders schönen Krystallen.

Konstitutionsbest. der isomeren Ester der o-Benzoylbenzoesäure. Das Pseudoanilid der Benzoylbenzoesäure (vgl. vorsteh. Ref. u. Formel VIII. oder IX.) geht mit KOH in Lsg., welcher Vorgang durch:



dargestellt werden kann. Diese alkal. Lsg. gibt mit Dimethylsulfat unter bestimmten Kautelen einen *Methylester* (grünlichgelbe Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 132°), dem nur die mittlere Formel zukommen kann. Er gleicht als Carbonylmethylderivat des Benzophenonanils (Diphenylmethylenanilins) diesem in bezug auf Farbe, Löslichkeitsverhältnisse, Stabilität gegen Alkali und große Empfindlichkeit gegen SS. Bei kurzem Digerieren mit letzteren, z. B. HCl, wird er auch fast vollständig verseift; beim Erwärmen mit 10%iger Essigsäure tritt keine Verseifung ein, doch der Anilinrest wird abgespalten und es entsteht der PLASKUDAsche o-Benzoylbenzoesäureester. Damit ist die Konstitution des einen o-Benzoylbenzoesäureesters u. zugleich aller isomeren Derivate dieser S. bestimmt.

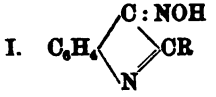
Eine zweite Methode der Konstitutionsbest. ergibt sich aus folgendem: Während nur ein einziges o-Benzoylbenzoesäureamid aus beiden Chloriden entsteht, gibt es ein wahres *Carbonsäureanilid* und ein Pseudoanilid; ersteres entsteht aus dem mittels PCl_5 erhältlichen *Chlorid*, das krystallisiert, letzteres aus dem mit Thionylchlorid erhältlichen Chlorid.

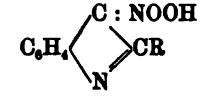
Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß *o-Aldehydsäuren* und *o-Ketosäuren* in vielen Punkten analoges Verhalten zeigen: Fast ausnahmslos ist der echte Äther derjenige mit dem niederen Schmelzpunkte. Die mittels Diazomethan oder aus den Ag-Salzen bei niederer Temperatur erhaltenen Ester sind die normalen. Während aber Thionylchlorid bei Aldehydsäuren die wahren Aldehydsäurechloride erzeugt, bildet es mit den Ketosäuren Pseudochloride. Für die aromatischen o-Aldehydsäuren, mit Ausnahme der Opiansäure, nimmt WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie **26**. 1234; C. **1906**. I. 465) in wss. Lsg. eine im wesentlichen der Oxylactonform oder einer anderen sehr schwach sauren tautomeren Form entsprechende Konstitution an. Die SS. vom Typus der Benzoylbenzoesäure dürften nach obigem in freier Form und in Lsg. die Konstitution des aus ihnen mittels Diazomethans erhältlichen Esters haben und sind sonach wahre Ketosäuren. Mit geänderter Temperatur können sie jedoch ein verschiedenes Verhalten zeigen; so liefert o-Benzoylbenzoesäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H + H_2O$, bei höherer Temperatur das Pseudoanilid, trotzdem sie bei Zimmertemperatur nach Leitfähigkeitsmessungen (von FLASCHNER; 100 K = 0,0320—0,0379) eine recht starke S. ist. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1231—38. 30/11. [11/7.*] 1907. Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) BLOCH.

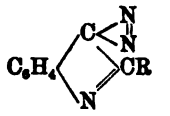
E. Léger, *Umwandlung des Barbaloins in ein isomeres Aloin: das β-Barbaloin; Vorkommen des letzteren in verschiedenen Aloearten.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 469.) Nachzutragen ist folgendes. Das *β-Brombarbaloin* krystallisiert aus 90%ig. A. in der Regel mit 5 Mol. Krystallwasser. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 5—10. 1/1.) DÜSTERBEHN.

G. Hüfner, *Allerlei Beobachtungen und Betrachtungen über das Verhalten des Oxyhämoglobins Reduktionsmitteln gegenüber.* Vf. führt aus, daß der Vorgang der Reduktion des Oxyhämoglobins nur selten quantitativ verläuft, daß sich vielmehr (mehr oder weniger) Nebenreaktionen abspielen, infolge deren ein Teil des lose gebundenen O, der sich eigentlich ganz vom Hämoglobin hätte losreißen sollen, vielleicht aber auch frei geworden war, doch wieder zurückgehalten wird u. scheinbar nicht nur zur Oxydation anderer organischer Moleküle, sondern auch zu einer perversen Oxydation des eigenen Farbstoffmoleküls verbraucht wird. Vf. belegt seine Ausführungen durch Beispiele. Auch über die Frage nach der chemischen Konstitution des freien *Methämoglobins* u. dessen Verhältnis zum Sauerstoff finden sich Angaben. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN). Physiol Abt. **1907**. 463—69. 31/12. 1907.) BRAHM.

A. Angeli und **G. Marchetti**, *Neue Reaktionen der Indole und der Pyrrole.* In früheren Unterss. ist gezeigt worden, daß Indole und Pyrrole, die 1 H-Atom in β-Stellung frei haben, mit Amylnitrit oder Äthylnitrat (in Ggw. von Natriumalkoholat oder metallischem Na) leicht die Na-Verbb. der entsprechenden Nitroso- und Nitroverbb. (Formel I. und II.) ergeben. Diese Verbb. lassen sich zu Aminoderivaten reduzieren, die mit salpetriger S. Diazoprodd. der Formel III. oder IV.

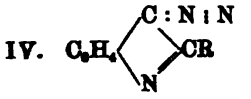


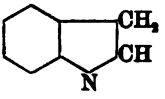


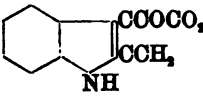


bilden. In diesem Verhalten ähneln die Indole und Pyrrole den Phenolen, bezw. den Aminophenolen. Analog der CLAISENschen Rk. kondensieren sich die Indole und Pyrrole auch mit Estern der Carboxylsäuren. Vff. vergleichen das Indol, besonders in seiner tautomeren Form (V.) mit dem Benzylcyanür, $C_6H_5CH_2CN$, das ebenfalls Isonitroso- und Nitroprodd. der Formel $C_6H_5(CNOH)CN$, bezw. $C_6H_5 \cdot CH(NO_2)CN$ liefert.

Zu ihren Verss. benutzten Vff. das *α-Methylindol*, das mit Natriumäthylat (je 1 Mol.) in absolutem Ä. gel. und unter Eiskühlung allmählich mit 1 Mol. Amylformiat versetzt wurde. Dabei wurde der bereits von PLANCHER und PONTI beschriebene *Methylindolaldehyd*, $C_{10}H_9ON$, zunächst natürlich in Form seines schon durch H_2O zerlegbaren Na-Salzes, erhalten. Krystalle, F. 198°, identifiziert noch durch das *p-Nitrophenylhydrason*, $C_{16}H_{14}O_3N_4$, u. durch das *Semicarbason*, $C_{11}H_{12}ON_4$. Analog ergab *α,α-Dimethylpyrrol* mit Amylformiat geringe Mengen eines durch sein *p-Nitrophenylhydrason*, $C_{12}H_{14}O_2N_4$, rote Nädelchen (aus A. oder Aceton), F. 210°, charakterisierten Körpers. — Mit Oxalsäureäthylester und met. Na bildet *α*-Methylindol den *α-Methylindoloxalsäureester*, $C_{13}H_{13}O_3N$ (Formel VI. oder VII.),

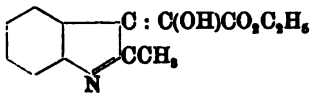


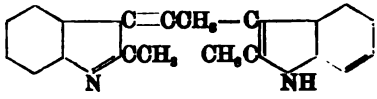




gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 126°. Wird durch wss., alkoh. KOH leicht zur ent-

sprechenden *Säure*, $C_{11}H_9O_3N$, gegen 190° sich zers., ll. in A. und Aceton, fast unl. in Ä. und Bzl., verseift. — Bei Einw. äquimolekularer Mengen von α-Methylindol, Essigester und Natriumäthylat in äth. Lsg. entsteht, wohl durch Kondensation des in erster Phase entstehenden Acetylprod. mit 1 Mol. Methylindol, eine *Verbindung* $C_{20}H_{18}O_3N$ wohl der Formel VIII., glänzende Krystalle (aus sd. Bzl.), F. 203°. (Atti

VII. 

VIII. 

R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 790—95. 15/12. 1907. Florenz. Chem.-pharmazeut. Lab. des K. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Henri Chaumat, *Elektrolytische Reduktion des Indigos.* Die vom Vf. gewählte Arbeitsweise ist folgende. Sehr fein pulverisierter Indigo wird mit irgend einem leitenden, etwas gröber pulverisierten Körper, z. B. Graphit, innig gemischt, das Gemisch in einem Leinwandsack um einen Kohlenkern geschichtet, der Sack in eine wss. Sodalsg. gehängt und das Ganze mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbunden. Die Anode ist durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt. Man erhält unter diesen Bedingungen im Kathodenraum eine konz. Lsg. von *Indigweiß* bei 30—40% Stromausbeute. Die Soda kann auch durch ein Erdalkalisalz ersetzt werden. Das Indigo-Graphitgemisch darf nicht zu fein pulverisiert und zu fest gepackt, aber auch nicht zu grob gepulvert sein. Enthält das Bad außerdem Alkali- oder Erdalkalisulfite, -disulfite oder -sulfide, so kann das Diaphragma wegbleiben, weil der sich an der Anode entwickelnde O von diesen Salzen leichter absorbiert wird, als vom Indigweiß. Man erzielt in diesem Falle eine bessere Stromausbeute, trotz geringerer Quantitätsausbeute. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1419—21. [30/12°. 1907.]; **146**. 231. [3/2.° 1908.].) DÜSTERBEHN.

S. Gabriel u. Aldolf Sonn, *Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrazinreihe.* In dem Referat auf S. 393 soll der einleitende Satz folgendermaßen lauten: „Während das Chinoxalin nach HINSBERG (LIEBIGs Ann. **237**. 335) mit starker Salpetersäure wahrscheinlich ein Nitroprodukt liefert und gegen Chromsäuregemisch sehr beständig ist, führt die Oxydation mit $KMnO_4$ zur 2,3-Pyrazindicarbonsäure (II)." Redaktion.

H. C. Haslam, *Trennung der Proteine.* II. Teil. *Deuteroalbumosen.* (Vgl. Journ. of Physiol. **32**. 267; C. **1905**. I. 1656.) Vf. teilt die Albumosen auf Grund ihrer verschiedenen Fällbarkeit durch Ammoniumsulfatlsg. und Alkohol in 5 verschiedene Gruppen: Heteroalbumosen, α- und β-Protoalbumosen und α- und β-Deuteroalbumosen. Nach Entfernung der Heteroalbumosen wird die Protoalbumose durch fraktionierte Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ von der Deuteroalbumose getrennt. Diese kann durch Zink- und Ammoniumsulfat nicht weiter fraktioniert werden, doch bewirkt 50%ig. Alkohol eine Zerlegung in den α- und β-Bestandteil. (Journ. of Physiol. **36**. 164—76. 29/11. 1907. Cambridge. Patholog. Lab.) ABDERHALDEN.

Otto von Fürth und **Ernst Jerusalem**, *Über die chemische Stellung der Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure).* 2. Mitteilung (1. Mitteilung s. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 174—87; C. **1907**. II. 923). Vff. bestreiten die Existenz der α-Guanylsäure BANGs (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 174; C. **98**. II. 1210; **1901**. I. 748), da sich diese von der Thymusnucleinsäure NEUMANNs nicht wesentlich unterscheidet. Nur auf das Nucleoproteid HAMMARSTENs (Ztschr. f. physiol. Ch. **19**. 20) darf der Name Guanylsäure angewandt werden, da es sich nach BANG

(Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 175; C. **1903**. II. 386) durch einfachen Aufbau aus Phosphorsäure, Guanin und Pentose von anderen Nucleinsäuren auszeichnet. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 146—50. Dez. 1907. Wien.) ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

G. André, *Über die Konstanz der Zusammensetzung pflanzlicher, durch aufeinanderfolgende Extraktionen erhaltener Säfte.* Preßt man Pflanzenorgane, die unter hohem Drucke von ihrem Saft größtenteils befreit sind, nach Mischung mit einem gleichen Volumen W. unter steigendem Druck aus, so bleibt in den verschiedenen Fll. das Verhältnis Stickstoff : Extrakt, Asche : Extrakt nahezu konstant und unabhängig vom Druck. Doch gilt diese Beziehung nicht durchgehends. Bei Extraktion mit h. W. werden die Verhältnisse durch Koagulation von Eiweiß und Ausscheidung von Phosphaten andere. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1349 bis 1352. [23/12.* 1907.].) LÖB.

J. Lewkowitsch, *Niamfett.* Bezugnehmend auf die Angaben von EDIE (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1148) gibt Vf. die von ihm bei der Unters. dieses von Lophira alata, Banks, stammenden Fettes gefundenen Werte an; es wird aus den Kernen gewonnen und beträgt 41,19% derselben. Vom Vf. selbst dargestelltes Fett zeigte: D. bei 40° (W. von 40° = 1) 0,9105, VZ. 195,6, Jodzahl 68,4, Unverseifbares 1,49%. Ein im Sudan hergestelltes Fett ergab entsprechend: 0,9063—190,1—78,12—1,38%. (Journ. Chem. Soc. Ind. **26**. 1265—66. 31/12. [2/12.*] 1907.) RÜHLE.

Fritz Eduardoff, *Über Kautschukuntersuchungen in Amani (D.-O.-Afrika).* Vf. hat früher (Gummi-Ztg. **21**. 635) über Unterss. berichtet, die mit durch NH_3 konserviertem Latex von Ficus Holstii und anderen Ficusarten aus Amani in Deutschland ausgeführt worden sind. Durch das Studium der Einw., die Jod und Brom auf die Kautschuksubstanz und die Harze ausüben, gedachte Vf., Anhaltspunkte für die Frage der *Präexistenz des Kautschuks im Latex* gewinnen zu können. Diese früheren Unterss. hatten zu den folgenden Resultaten geführt: Bei der Einw. von Jod oder von Jod und Jodüberträgern auf Auszüge des Latex mit Äther, Lg. (Kp. 50—60°), Benzin (Kp. 80—160°) u. Chlf. konnten keine Jodeinwirkungsprodd. erhalten werden. Die Einw. des Jods schien sich vielmehr nur auf eine Zers. der Harzsubstanz zu beschränken; denn während direkt aus den Ausschüttelungen weiße, amorphe, nach dem Umkrystallisieren aus A. scharf bei 210° schmelzende Harze erhalten wurden, schmolzen die nach der Jodbehandlung analog gewonnenen Prodd. unscharf bei 60°. Bei den Verss. über die Einw. von Brom war zunächst der Gehalt des Ätherextraktes an Harz und Kautschuksubstanz ermittelt worden und dann dem Kautschukgehalt entsprechend Brom in reichlichem Überschuß zugesetzt worden. Es fiel ein Bromid aus, das als das bekannte Kautschuktetrabromid identifiziert werden konnte. Die Mutterlauge ergab quantitativ die vorher ermittelte Harzmenge, doch war das Harz, genau wie bei der Jodeinw., verändert, aber bromfrei.

Entsprechende Verss. hat nun Vf. in Deutsch-Ostafrika mit frischer Kautschukmilch ausgeführt, die demselben Pflanzenindividuum entstammte, wie der früher untersuchte konservierte Latex. Bei der Einw. von Jod konnten auch in diesem Falle keine jodhaltigen Prodd. gewonnen werden. Dagegen ergab die Unters. des Albanrückstandes der Ätherausschüttelungen ein von den früheren abweichendes Resultat. Während die mit NH_3 versetzte, nach Deutschland transportierte Milch ein Alban geliefert hatte, das vor der Jodbehandlung bei 210°, nach der Jod-

behandlung bei ca. 60° schmolz, hat das aus der frischen Milch desselben Baumes nach der Einw. von Jod gewonnene Alban F. 210°, während direkt gewonnenes (der Kautschuk wurde durch A. ausgefällt) sich bei ca. 154° zers. Der alte, lange Zeit mit NH_3 versetzt gewesene Latex von Ficus Holstii hatte demnach, was das Harz betrifft, Veränderungen erlitten.

Bei der Einw. von Brom auf Ficus Holstii-Milch wurden folgende Beobachtungen gemacht. Frisch gezapfte Milch lieferte, mit und ohne NH_3-Zusatz ausgeäthert, die gleichen Bromierungsprodd., doch ist der Reaktionsverlauf ein anderer, als beim konservierten Latex. Werden die Ätherextrakte des frischen Latex mit Brom versetzt, so scheidet sich sofort ein Bromid aus. Erst wenn größere Mengen Brom zugesetzt werden, werden weitere Mengen eines Bromids gebildet, das mit dem zuerst entstandenen nicht identisch zu sein scheint. Während das erste Bromid nach dem Auswaschen mit A. und Ä. und sorgfältigem Trocknen an der Luft sich als haltbar erweist, zers. sich das zweite nach einigen Tagen. Das erste Bromid zers. sich bei ca. 135°, das zweite bei ca. 124°. Aus dem Umstande, daß frischer u. konservierter Latex bei der Bromierung sich verschiedenartig verhalten, könnte auf das Vorhandensein einer eigenen Polymerisationsstufe der Kautschuksubstanz im frischen Latex geschlossen werden.

Vf. hat sodann die *Einw. nitroser Gase auf die Kautschuksubstanz im frischen Latex* untersucht. Eine vorherige Entfernung des Harzes konnte nicht stattfinden, doch zeigten Parallelverss., daß die Resultate durch die Ggw. von Harz nicht beeinflußt werden. Es wurden die äth. Auszüge frisch gewonnener Milch von Kickxia elastica u. Castilloa elastica verwendet. Das Gewicht der erhaltenen Nitrosierungsprodd. kommt der Berechnung nahe. 2,1675 auf 1 g Kautschuksubstanz (Harries'sches Nitrosit „c" verlangt 2,1250, Alexander'sches Nitrosat 1,9984 g). Die aus ausgeschiedenem Kautschuk und dem Latex von Kickxia elastica erhaltenen Nitrosierungsprodd. stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften überein, so daß, falls im Latex die Kautschuksubstanz in weniger polymerisierter Form enthalten ist, auch eine Veränderung der Polymerisation bei der Nitrosierung angenommen werden muß. Die Verwendung von nitrosen Gasen aus Stärke und HNO_3 (D. 1,4) oder As_2O_3 und HNO_3 (D. 1,4) hat anscheinend keinen Einfluß auf das Entstehen verschiedener Nitrosierungsprodd. Dagegen unterschied sich das aus Castilloa-Kautschuk mit As_2O_3 u. HNO_3 (D. 1,25) erhaltene Nitrosierungsprod. von den anderen.

Unterss. über den *Einfluß verschiedener Koagulationsmittel auf das Verhältnis des Kautschuks zu Harz in den gefällten Produkten*, die mit rohem Kresol, Koalatex, roher Carbolsäure, Essigsäure u. Alkohol unter Verwendung von Milch dreijähriger Kickxia-Bäume ausgeführt wurden, ergaben, daß die Koagulation am schnellsten durch 2%ig. Kresol- u. 2%ig. Phenollsg. bewirkt wird, 98%ig. A. koaguliert etwas langsamer, 2%ige Koalatexlsg. bedeutend langsamer u. 2%ige Essigsäure (desgleichen kons.) überhaupt nicht. Die erhaltenen Prodd. weisen große Verschiedenheiten in der Färbung und wesentliche Schwankungen des Verhältnisses Kautschuk : Harz (1 : 0,10 bei Kresol, 1 : 0.21 bei Carbolsäure) auf. Auch der Charakter des Kautschuk-KW-stoffes wird durch das Koagulationsmittel beeinflußt.

Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß sich alkoholfreier Ä. besser als Petroleumdestillate, Chlf. etc. als Extraktionsmittel für Latex eignet, u. daß nach Verss., die mit der Milch von Hevea, Castilloa elastica, Kickxia elastica u. Ficus Holstii ausgeführt wurden, nicht nur der im Latex enthaltene KW-stoff, sondern, entgegen den Behauptungen Webers, auch der ausgeschiedene Kautschuk in Ä. l. ist. (Gummi-Ztg., Dresden **22**. 387—88. 10/1. 1908. [Okt. 1907.] Amani [D.-O.-A.].)

Alexander.

D. Spence, *Der Latex von Funtumia elastica Stapf.* I. *Analyse des Latex.* Bei der Analyse einer Probe des Milchsaftes von Funtumia elastica Stapf fand Vf.

folgendes: W. 76,20%, Reinkautschuk 19,85%, Harze oder acetonlösliche Anteile 2,00%, organische Krystalloide (Zucker, organ. SS. u. gewisse N-Verbb.) 1,39%, unlösliche Konstituenten (hauptsächlich Proteinsubstanzen) 0,36%, Gesamt-N 0,438% (als Protein 2,73%, Vf. hält die bei Kautschukanalysen übliche Umrechnung des Gesamt-N auf Protein für nichtssagend u. äußerst irreführend), Mineralsubstanzen 0,266% (hauptsächlich K, Fe, Ca, Mg als Phosphate, Sulfate u. Oxalate, 0,21% sind als l. K-Salze zugegen). Der Kautschukgehalt ist für Latex dieser Herkunft auffallend gering.

Bei der Analyse einer Probe des gewaschenen, aus dem Latex durch Essigsäure u. alkoh. Kreosotlsg. abgeschiedenen Kautschuks wurden die folgenden Werte gefunden: Kautschuk 88,9%, Harze 9,6%, unlösliche Verunreinigungen (hauptsächlich Protein) 1,47%, W. 0,4%, N 0,93% (als Protein 5,8%), Asche 0,09% (hauptsächlich Fe_2O_3, CaO u. PO_4). Der Kautschuk ist hellbraun gefärbt u. nicht klebrig. Es ist bemerkenswert, daß der Gehalt an „unl. Verunreinigungen", die hauptsächlich aus koaguliertem Protein bestehen, bedeutend geringer ist, als der aus dem Gesamt-N berechnete Proteingehalt. Der Hauptanteil des N muß deshalb in anderer Form zugegen sein, als als wirkliches Protein. Auch die Abwesenheit von K in der Asche des Kautschuks ist beachtenswert, da sich der Latex durch einen hohen K-Gehalt auszeichnet. Aus den Unterss. des Vfs. ergibt sich, daß die Kautschukmenge, die aus Funtumia elastica erhalten werden kann, beträchtlichen Schwankungen unterliegt, u. daß die Anzapfungsbedingungen noch ausfindig gemacht werden müssen, bei denen die Maximalausbeute an Kautschuk bei einem Minimalgehalt an Harzen u. anderen Verunreinigungen erhalten werden kann.

II. *Die krystalloiden und anorganischen Konstituenten der Kautschukmilch und eine neue Methode zu deren Best.* Durch die Veraschung können die mineralischen Bestandteile des Latex bestimmt werden, doch nicht die Form, in der sie in der Milch enthalten sind. Vf. hat deshalb das folgende Verf. zur *Best. der anorganischen u. organischen Krystalloide in der Kautschukmilch* ausgearbeitet:

50 ccm des Latex werden in ein Dialysatorrohr gebracht, das die Form einer gewöhnlichen Wurstschale besitzt, u. in einer weithalsigen Flasche von 200 ccm Fassungsvermögen gegen ein gemessenes Volumen W. (100—150 ccm) 40 Stunden lang dialysiert. Die Flasche wird durch einen das Dialysatorrohr tragenden Stopfen verschlossen. Drei solcher Verss. werden auf einmal angesetzt. Der nicht dialysierbare Rückstand wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft und verascht. Die Asche wird gewogen u. qualitativ untersucht. Die Verdampfungsrückstände der Dialysate, die beim Latex von Funtumia elastica in W. sll. waren und süß schmeckten, wurden in folgender Weise weiter behandelt. Der erste wird in W. gelöst, die Lsg. in einer Platinschale eingedampft und verascht und die gewogene Asche, soweit als möglich, für quantitative Bestst. benutzt. Den Dialysatrückstand vom zweiten Vers. extrahiert man mit h. A. Das Extrakt besteht aus organ. SS. und deren l. Salzen neben etwas l. Zucker, während die anorganischen Salze und zuckerartige Hexahydrobenzolderivate zurückbleiben. Beide Anteile werden gewogen u. in den beiden Fraktionen die betreffenden Substst. in geeigneter Weise identifiziert. Das dritte Dialysat wird für allgemeine qualitative Proben u. für die Isolierung der zuckerartigen Substanzen benutzt. Beim Latex von Funtumia elastica wurde aus dem Dialysat durch Konzentration u. Zusatz von A. ein Prod. ausgefällt, das mit dem von Weber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3108; C. **1903**. II. 1003) aus der Milch von Castilloa elastica isolierten Zucker identisch zu sein scheint. Die Gegenwart von Pentosen, deren Nachweis durch die Arbeiten von Harries ein besonderes Interesse gewonnen hat, konnte nicht festgestellt werden. Der Dialysatrückstand des Latex von Funtumia elastica ist unl. in Bzl. und Chlf., u. teilweise (20%) l. in Alkohol u. Aceton. Er reagiert schwach sauer und wird

durch Alkali intensiv gelb gefärbt. Beim Kochen tritt Dunkelfärbung, aber keine Entw. fl. Basen ein. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. u. gibt mit neutralem $AgNO_3$ einen weißen Nd. und beim Kochen Silberspiegel. Der Gehalt des Latex an organ. Krystalloiden (Zucker, organ. SS., N-Verbb.) betrug 1,4%, der Gehalt an krystalloider Mineralsubstanz (Asche im Dialysat) 0,206%, während in den nicht dialysierbaren Anteilen 0,0544% unl. organische Substanzen gefunden wurden. Der durch direkte Veraschung des Latex ermittelte Aschengehalt betrug 0,265%. Ca und Fe sind in Latex als unl. Phosphate, Sulfate und Oxalate enthalten. Calciumoxalat konnte durch Zentrifugieren des Latex direkt nachgewiesen werden.

Zum Schlusse weist Vf. darauf hin, daß die Prüfung einer gewaschenen Kautschukprobe auf die Ggw. von K-Salzen ein Mittel zur Beurteilung der Reinheit bietet. (Liverpool, Univ., Inst. of Commercial Research in the Tropics. Bericht Nr. 9. 17 Seiten. Sep. v. Vf.) ALEXANDER.

D. Spence, *Methoden zur Analyse von Rohkautschuk.* Vf. bespricht die bekannten Methoden u. die Schwierigkeiten der *Analyse von Rohkautschuk* und weist auf die Bedeutung hin, welche die Aufstellung international anerkannter Analysenmethoden haben würde. Der Analysengang, den der Vf. als empfehlenswert bezeichnet, besteht kurz in folgendem: Eine größere (500 g) sorgfältig hergestellte Durchschnittsprobe wird gewaschen und der Waschverlust bestimmt. 10 g des technisch reinen Kautschuks werden im Vakuum über H_2SO_4 vollkommen getrocknet. Zur Harzbest. werden 4—6 g der getrockneten Probe mit Aceton erschöpfend extrahiert u. das Gewicht des Harzes aus dem Acetonrückstande bestimmt. 1,5 g der harzfreien, über H_2SO_4 zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe läßt man in der Kälte mit ca. 100 ccm Bzl. unter häufigem Schütteln stehen, bis eine gleichmäßige Lsg. entstanden ist. Die dazu erforderliche Zeit hängt von der Art des Kautschuks ab u. schwankt zwischen einigen Stunden u. mehreren Tagen. Die Lsg. wird mit Bzl. auf 200 ccm verd. u. durch ein mit Glaswolle beschicktes, bei 65° getrocknetes u. gewogenes Filterrohr filtriert. Die ersten 100 ccm des Filtrates bringt man in einen gewogenen Erlenmeyer. Den Rest der Lsg. verd. man dann weiter mit Bzl. u. bringt die unl. Anteile quantitativ auf das Filter, das mit Bzl. u. zuletzt mit A. vollkommen ausgewaschen wird. Man trocknet es erst bei 65° u. schließlich bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über H_2SO_4. Aus den im gewogenen Erlenmeyer befindlichen ersten 100 ccm der Lsg. destilliert man das Bzl. auf dem Wasserbade ab und entfernt die letzten Anteile durch Erhitzen im CO_2-Strome auf 80°. Das am Boden und den Wänden haftende Kautschukhäutchen wird schließlich über Paraffin u. konz. H_2SO_4 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der N-Gehalt wird nach KJELDAHL in 2 g des technisch reinen Kautschuks bestimmt. Zur Aschenbest. müssen 4—5 g, nicht wie gewöhnlich 1 g, genommen werden. Es empfiehlt sich, die Asche qualitativ auf das Vorhandensein von Fe, Al, Ca, Mg u. von Chloriden, Sulfaten u. Phosphaten zu prüfen. Bei Proben unbekannter Herkunft können dadurch Anhaltspunkte über den Ursprung der Probe gewonnen werden. (Liverpool, Univ., Inst. of Commercial Research in the Tropics, Bericht Nr. 10. 16 Seiten. Sep. v. Vf.) ALEXANDER.

D. Spence, *Die Verteilung von Protein in Parakautschuk.* Von verschiedenen Autoren ist festgestellt worden, daß sich im Parakautschuk Anteile eines in den bekannten Kautschuklösungsmitteln unl. Stoffes befinden. SEELIGMANN (Le Caoutchouc et la Guttapercha, Paris 1896) hat diese Erscheinung auf das Vorhandensein verschiedener isomerer Kautschuk-KW-stoffe zurückgeführt und hat diesem

Umstande große Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks beigemessen. Vgl. auch die Arbeiten von WEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 779; C. **1900**. I. 859) u. von FENDLER (Gummi-Ztg. **19**. 41; C. **1904**. II. 1670). In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über eingehende diesen Gegenstand betreffende Unterss., und weist auf die auffallenderweise von allen früheren Autoren übersehene Tatsache hin, daß dieser unl. Anteil des Parakautschuks nicht unbeträchtliche Mengen von N enthält. Extrahiert man Parakautschuk mit Lösungsmitteln, am besten mit Chlf., unter zeitweiser Erneuerung des Lösungsmittels, so bleibt eine Substanz zurück, die so lange noch Lösungsmittel vorhanden ist, gallertartig ist, aber zu einer harten, fast zerreibbaren, braunen M. eintrocknet. Diese M. quillt bei der Einw. von neuen Mengen Lösungsmittel nicht wieder auf u. besitzt keine der Eigenschaften des Kautschuks. Ihr N-Gehalt steigt mit der Einwirkungsdauer des Lösungsmittels. Bei einer Probe, die 3 Monate lang mit Chlf. behandelt worden war, betrug das Gewicht des unl. Rückstandes 1% der angewandten Kautschukmenge und der N-Gehalt des Rückstandes 5,4%. Die zurückbleibende Masse ist in verd. SS. und Alkalien unl., wird aber durch konz. HNO_3 oxydiert. Sie gibt die Xanthoproteinrk. aber nur undeutlich die MILLONsche Rk. Es kann kein Zweifel sein, daß in dieser unl. Substanz ein wirklicher Eiweißkörper enthalten ist, u. zwar nach dem N-Gehalte mindestens 33%. Mkr. Unterss. haben gezeigt, daß dieser Eiweißkörper die M. in Form äußerst feiner Fasern oder Häutchen durchzieht. Das Verhalten, das Parakautschuk gegen Lösungsmittel zeigt, läßt sich auf eine mechanische Wirkung dieses Eiweißkörpers zurückführen. Bei der Einw. von Lösungsmitteln auf das Rohprod. verhalten sich die Eiweißhäutchen wie eine halbdurchlässige Membran. Das Lösungsmittel geht durch die Eiweißhäutchen hindurch und wird vom Kautschuk-KW-stoff absorbiert. Der letztere dehnt sich dabei stark aus, kann sich aber mit der homogenen, kolloidalen Lsg. nicht vereinigen, weil er von dieser durch die Eiweißmembran getrennt ist. Infolgedessen nimmt das unl. Prod. außerordentlich an Umfang zu und es entsteht eine gallertartige Masse, die nur langsam verschwindet, und zwar in dem Maße, wie die Eiweißhäutchen zerrissen werden. Diese Erklärung des Lösungsvorganges findet eine Stütze in der Tatsache, daß die Lösungsgeschwindigkeit der gelatinösen M. durch heftiges Schütteln erhöht werden kann, und daß auf der Walze vorbehandelter Parakautschuk sich praktisch vollständig in Lösungsmitteln löst. Die Verteilung der Eiweißsubstanz im Kautschuk und die Struktur der Eiweißfasern sind im Original durch Mikrophotogramme erläutert. (Liverpool Univ. Inst. of Commercial Research in the Tropics. Bericht Nr. 13. 11 SS. Sep. v. Vf.) ALEXANDER.

R. Combes, *Über eine allgemeine Methode des mikrochemischen Nachweises und über ihre Anwendung beim Studium der Verteilung der Saponine in den Pflanzen.* Die Pflanzenschnitte werden 24 Stunden in gesättigtes Barytwasser gelegt, wodurch das Saponin in den Zellen als gelatinöse, nahezu farblose Barytverb. gefällt wird. Hierauf werden die Schnitte mehrmals mit Barytwasser u. sodann mit Kalkwasser, in dem die Verb. unl. ist, gewaschen und so das überschüssige Ba entfernt. Schließlich behandelt man die Präparate mit 10%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg., wodurch die Barytverb. zers. u. das Ba in den Zellen als unl., citronengelbes Bariumchromat niedergeschlagen wird. Die tanninhaltigen Zellen unterscheiden sich von den saponinführenden durch einen braunroten Nd., der mit dem gelben Bariumchromat nicht verwechselt werden kann. Zur Kontrolle kann man die mit Barytwasser behandelten Schnitte anstatt mit Kalkwasser mit reinem W. auswaschen, in welchem die Saponinbarytverb. l. ist. In diesen mit W. von etwa 40° gewaschenen Schnitten werden dann die ehedem saponinhaltigen Zellen mit $K_2Cr_2O_7$ nicht mehr reagieren. — Vf. hat unter Benutzung des vorstehend beschriebenen Verf. die Lokalisierung

und Entw. der Saponine in Gypsophila paniculata, Saponaria officinalis, Arum maculatum, Aesculus Hippocastanum, Anagallis arvensis und Digitalis purpurea studiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1431—33. [30/12*. 1907.].) DÜSTERB.

E. de Kruyff, *Einige Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers und über die Diastasen der Früchte von Cocos nucifera.* In der Fl. von Cocosnüssen fand Vf. Gase, die aus 98% CO_2, 0,2% O und 0,3% N bestanden, außerdem Saccharose, die erst während der Reifung der Nüsse durch Invertierung entstanden sein kann. Hierbei ist eine im W. der Frucht gel. Diastase beteiligt, welche aus den Eiweißzellen abgeschieden wird. Neben dieser *Sucrase* befindet sich noch im W. eine Oxydase und Katalase. Von diesen 3 Diastasen des Fruchtwassers sind bei sehr jungen Früchten nur die Oxydase und Katalase vorhanden. Das Haustorium enthält in seinen Zellen ferner noch Lipase, eine proteolytische Diastase, Amylase, Katalase u. Peroxydase. (Bull. du Départ. de l'Agric. aux Indes néerland. 4. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

A. W. K. de Jong, *Individuelle Unterschiede in dem Alkaloidgehalt der Cocapflanzen.* Aus den Unterss. des Vfs., die sich auf Menge, Gewicht und Alkaloidgehalt der Cocablätter erstrecken, geht hervor, daß zwischen den Cocapflanzen Unterschiede in der Alkaloidproduktion vorhanden sind, und daß die vegetative Kraft der Pflanzen nicht gleich ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 16—24. Januar 1908. [Juli 1907.] Buitenzorg, Java.) LEIMBACH.

L. Rosenthaler und **P. Stadler**, *Über das Rhizom von Panax repens Maxim.* Bei einer eingehenden Beschreibung des Rhizoms der in Japan einheimischen Araliacee Panax repens erwähnen Vff., daß von WENTRUP (Dissertation, Straßburg 1907) aus dieser Droge ein *Saponin* $C_{24}H_{34}(OH)_8O_4$ isoliert worden sei (20,8%). Es ist all. in W. und 90%ig. A.; seine wss. Lsg. gibt mit Barytwasser, Bleiacetat und Bleiessig Fällungen. Mit kons. H_2SO_4 tritt erst purpurrote, dann violette Färbung ein. Dem bei der Hydrolyse zu 57,72% entstehenden *Sapogenin* kommt die Formel $C_{14}H_{22}O_4$ zu. Nach den Tierverss. von KOBERT kann obiges Saponin als relativ ungiftig betrachtet werden, obgleich es noch in einer Verdünnung von 1 : 20000 prompt hämolytisch wirkt. — Die *Araliaceen* scheinen zu den verhältnismäßig saponinreichen Familien zu gehören, während Saponin in der so nahe stehenden Familie der Umbelliferen, soweit bekannt, völlig fehlt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 450—56. Dezember [28/10.] 1907. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

L. Guignard, *Über das Pfropfen der Cyanwasserstoff liefernden Pflanzen.* Als Versuchsmaterial dienten einerseits Phaseolus lunatus, Photinia- und Cotoneasterarten, andererseits gewöhnliche Bohnen, Quitten und Hagedorn. Es ergab sich folgendes. Wird eine ein Cyanwasserstoffglucosid enthaltende Pflanze auf eine andere, ein solches *Glucosid* nicht führende Pflanze gepfropft oder umgekehrt, so erfolgt keinerlei Wanderung des Glucosids, weder vom Pfropfreis in die Unterlage, noch von der Unterlage in das Pfropfreis. Bei denjenigen Rosaceen, welche die gemeinsame Eigenschaft besitzen, Cyanwasserstoffglucoside zu erzeugen, findet eine Wanderung dieser Substanzen zwischen Pfropfreis und Unterlage nur dann statt, wenn, wie z. B. bei Cotoneaster microphilla und Cotoneaster frigida, die beiden Individuen derselben Art angehören u. dasselbe Glucosid enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1376—80. [30/12*. 1907.].) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Funktion des Kalis im Pflanzenorganismus.* Vorläufige Mitteilung. Auf Grund eingehender Vers.

über die physiologische Funktion des Kalis im Organismus der *Zuckerrübe* und der *Gerste* konnte Vf. nachweisen, daß *Kali im Chlorophyll* enthalten ist. Der K_2O-Gehalt betrug 0,43%, bezw. 0,57%. Die Funktion des in komplexen organischen Verbb. im Chlorophyll vertretenen Kaliums ist noch ungewiß, doch ist anzunehmen, daß das Kalium bei dem Auf- u. Abbau der Kohlehydrate durch katalytische Wrkg. beteiligt ist. Durch frühere Unterss. hatte Vf. bekanntlich nachgewiesen, daß der Abbau der Kohlehydrate bei Vorhandensein von Kaliumphosphat viel rascher verläuft, wobei Kalium sich durch Natrium nicht ersetzen ließ. Die größten Mengen von Kali sind immer in den Chlorophyllorganen vorhanden. Auch über die Aufgabe des Kalis bei der B. der Stärke in der Gerstenpflanze finden sich wertvolle Angaben, desgleichen bei der Zuckerrübe. Bei Gerste produziert 1 g assimilierten Kalis 23—25 g Stärke bei ungedüngten u. gedüngten Pflanzen. Im Organismus der Rübe produziert 1 g K_2O 25—27 g Saccharose. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **11**. 52—61. Jan. Prag. K. K. Böhmische Techn. Hochsch. Chem.-physiol. Vers.-Stat.) BRAHM.

Keith Lucas, *Die erregbaren Substanzen des Amphibienmuskels.* Nach einer früher (Journ. of Physiol. **34**. 372; **35**. 103 u. 310) beschriebenen Methode unterscheidet der Vf. drei verschiedene erregbare Substanzen in den Skelettmuskeln von Fröschen und Kröten, eine Substanz α, in den Muskelfasern selbst enthalten, durch Curare nicht angreifbar, eine Substanz β in den Nervenendigungen, von sehr kurzer Erregungsdauer und größerer Empfindlichkeit für Curare, und endlich eine Substanz γ in den Nervenfasern, deren Erregungsdauer zwischen α und β liegt, u. die auch für schwache Curaredosen empfindlich ist. (Journ. of Physiol. **36**. 113—35. 29/11. 1907. Cambridge. Physiolog. Lab.) ABDERHALDEN.

Arthur Bornstein u. **Franz Müller**, *Untersuchungen über den genuinen Blutfarbstoff normaler und mit chlorsauren Salzen vergifteter Katzen.* Aus eingehenden Verss. glauben Vff. folgern zu dürfen, daß der normale Blutfarbstoff der Katze weder in seinem optischen Verhalten, noch im Gasbindungsvermögen konstante Werte besitzt. Es ist noch unentschieden, worauf diese individuellen Schwankungen beruhen. Im Blute von mit Magnesiumchlorat vergifteten Katzen ließ sich feststellen, daß nur das eine bekannte Methämoglobin vorhanden ist, und der Rest aus Hämochrom besteht. Bei 70% Methämoglobin tritt Tod ein, während bei nur wenig geringerer Menge Wiederherstellung durch Rückverwandlung von *Methämoglobin* in Hämochrom innerhalb der Erythrocyten stattfindet, ohne daß die Erythrocyten zerfallen. Es erscheint unwahrscheinlich, daß Erhöhung der Sauerstoffspannung im Blute die Vergiftung anders als symptomatisch bekämpft, da der Wiederherstellungsweg (Methämoglobin $\longrightarrow$ Oxyhämoglobin) über das reduzierte Hämochrom führt. Vff. empfehlen im Gegenteil, zugleich O- u. CO_2-reiche Gasgemenge atmen zu lassen, da Zunahme der CO_2-Spannung das Atemzentrum reizt u. die O-Abgabe an die Gewebe fördert. Bei Zerfall der Erythrocyten ist die Nierenschädigung eine unausbleibliche Folge. Die ausführlich beschriebene Methodik u. die Tabellen sind im Original einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1907**. 470—98. 31/12. 1907. Berlin. K. Landw. Hochschule. Tierphysiol. Inst.) BRAHM.

E. Granström, *Über den Nachweis der Glyoxylsäure im Menschenharn.* Bei Unters. einer größeren Anzahl von normalen und pathologischen Harnen erwies es sich als fraglich, ob überhaupt Glyoxylsäure im normalen oder pathologischen Harn auftritt. Hierbei wurde zur Best. der Glyoxylsäure nach vorausgegangener positiver Indolprobe im konz. Harn die Glyoxylsäure als Pb-Salz gefällt, dieses mit

H_2SO_4 zerlegt und nach Entfernung der H_2SO_4 die Glyoxylsäure als Aminoguanidinderivat bestimmt.

Vf. untersucht ferner den *chemischen Charakter der Indolprobe* und beweist, daß die Farbstoffbildung mit Indolderivaten eine allgemeine Aldehydrk. ist. So bildet sich bei 24-stdg. Stehen von 1,16 g Methylketol + 100 ccm 1%ig. Glyoxylsäurelsg. + 100 ccm konz. HCl ein *Kondensationsprod. von 1 Mol. Methylketol und 1 Mol. Glyoxylsäure*, C_9H_9N. Rotvioletter, amorpher Nd. vom F. 165—175°. Aus Indol und Glyoxylsäure entsteht in gleicher Weise ein *Kondensationsprod. von 2 Mol. Indol und 1 Mol. Glyoxylsäure*, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, amorpher, roter Nd., l. in A. und Ä., unl. in Bzl., Toluol, wl. in H_2O und in Säuren. 4 g Methylketol + alkoh. HCl + überschüssige 10%ige Formaldehydlsg. geben nach 24-stdg. Stehen im Brutschrank ein *Kondensationsprod.*, $C_{11}H_{11}NO$, *von 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Methylketol*. Braunroter Nd., sll. in allen Lösungsmitteln, Basen und Säuren. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 132—42. Dezember 1907. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

A. J. J. Vandevelde, *Über Löslichkeitsveränderungen bei Milch- u. Serumproteiden.* 1. Über Kolostralmilch ist bereits früher (S. 152, vgl. auch S. 547) referiert. — 2. Blutserum. Die Proteide des Blutserums wurden nach der HOFMEISTERschen Methode (fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat) untersucht und so in 3 Tle., Serumproteid A, B u. C, zerlegt. Die Best. erfolgte nach KJELDAHL; die erhaltenen Ndd. wurden durch Diffusion von Ammoniumsulfat befreit und auf gehärtetem Filter gesammelt. Zur Unters. kamen 2 frische Rindersera u. ein 4 Jahre altes Pferdeserum. — Die Gesamtmenge der fällbaren *Proteine* erhöht sich in allen Fällen (von 1,40, bezw. 1,92 u. 1,81 auf 3,00, 3,42 u. 1,89 pro 100 ccm Serum); es findet also eine Koagulation statt, wohl auf Kosten von echten sogenannten Globulinen und Albuminen. Die Kondensationserscheinung geht im wesentlichen in der Richtung des unlöslichsten Proteids, des Serumproteids A also, wie es auch bei Milch früher beobachtet wurde. (Biochem. Ztschr. **7**. 396—400. 14/1. 1908. [13/11. 1907.] Gent.) MEISENHEIMER.

H. de Waele, *Über die Beeinflussung der präcipitogenen Eigenschaften der Milch durch Autolyse.* (Vgl. VANDEVELDE, DE WAELE u. SUGG, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 571; C. **1904**. II. 1244.) In autolysierter Milch ist das Casein mindestens teilweise derart umgebildet, daß die präcipitogene Wrkg. gegenüber der der frischen Milch gestiegen ist, was sich sowohl bei Fällungsverss. in vitro wie bei der Erzeugung von *Präcipitin* in vivo zeigt. Die Änderung wird durch Umwandlungen hervorgerufen, welche das Präcipitogen unter dem Einfluß eines von den Leukocyten abgegebenen proteolytischen Enzyms erleidet. Die präcipitogenen Eigenschaften, welche durch Autolyse der Milch herangebildet werden, können auch durch eine künstliche leukocytische Verdauung in vitro erhalten werden. Subcutane Injektionen erzeugen beim Kaninchen in kürzerer Zeit ein aktiveres *Lactopräcipitin* als intravenöse. (Biochem. Ztschr. **7**. 401—6. 14/1. 1908. [13/11. 1907.] Gent. Institut d'Hygiène et de Bakteriol. de l'Université.) MEISENHEIMER.

G. Wetzel, *Die Entwicklung des Ovarialeies und des Embryos, chemisch untersucht, mit Berücksichtigung der gleichzeitigen morphologischen Veränderungen. II. Die chemische Zusammensetzung der Eier des Seeigels, der Seespinne, des Tintenfisches und des Hundehaies.* In reifen Eiern oder den reifen Ovaren von Seeigel Strongylocentrotus lividus, Seespinne Maja squinado, Tintenfisch Sepia officinalis u. Hundshai Scyllium canicula bestimmte Vf. im Anschluß an eine frühere Arbeit (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN].

Physiol. Abt. 1904. 389—409; C. 1904. II. 1552) W., Fett, Eisen, Asche, Stickstoff, Phosphor und Kalk. Alle Bestst. wurden nach den früher beschriebenen Methoden ausgeführt. Die Zus. der Eier der untersuchten Arten ist in einer Tabelle zusammengestellt. Anschließend finden sich noch ausführliche Ausführungen über Eizusammensetzung und morphologisches System, das Verhältnis der Zus. des Eies zur Zus. des ausgebildeten Tieres, und über die qualitative und quantitative Zus. tierischer Eier. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1907. 507—41. 31/12. 1907.) BRAHM.

K. Spiro, *Über das Verhältnis von dysoxydablem Kohlenstoff zu dysoxydablem Stickstoff bei verschiedener Ernährung.* (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 277; C. 1907. II. 1255.) Vf. schließt aus dem Verhältnis des dysoxydablen (= nicht in Form von Harnstoff vorhandenen) C zum dysoxydablen N auf die Zus. des Harns. Er findet, daß bei Eiweißfütterung kohlenstoffreichere Körper im Harn erscheinen, während bei Kohlehydrat- und Fettnahrung die intermediären Prodd. weitgehender verbrannt werden. Das hungernde Tier lebt wesentlich auf Kosten seines Kohlehydrat- und Fettbestandes. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 144—45. Dezember 1907. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

Ugo Lombroso, *Über enzymatische Wirksamkeit des nicht mehr in den Darm secernierenden Pankreas.* Entsprechend den verschiedenen morphologischen Veränderungen bei Unterbindung u. Durchschneidung der Ausführungsgänge des Pankreas bei verschiedenen Tieren (Kaninchen, Hunde, Tauben) konstatiert der Vf. auch eine verschiedene enzymatische (lipo-, amylo- und proteolytische) Wirksamkeit der durch die Operation veränderten Organe. Die Funktion der operierten Drüsen muß deshalb bei den verschiedenen Tieren eine verschiedene sein. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 81—100. Dez. 1907. Rom. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Wilhelm Wiechowski, *Die Bedeutung des Allantoins im Harnsäurestoffwechsel.* Vf. hatte in einer früheren Arbeit (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 295) nachgewiesen, daß Harnsäure durch überlebende Hundeleber u. Rinderniere quantitativ zu Allantoin oxydiert wird. Vorliegende Arbeit liefert die zu diesem Befunde ergänzenden Unterss. am lebenden Säugetierorganismus. Vf. arbeitete hierzu eine neue Allantoinbestimmungsmethode aus. Diese beruht auf der quantitativen Ausfällung des Allantoins mit verd. (0,5%iger) Mercuriacetatlsg. bei Zusatz von konz. (30%iger) Na-Acetatlsg. Stoffe, die unter diesen Bedingungen ebenfalls Ndd. geben, (Phosphorsäure, freies NH_3, Purinkörper) u. fällungshemmende Stoffe (freie Mineralsäuren, Ammoniumsalze) werden unter Verwendung aliquoter Filtratteile durch vorausgehende Fällungen mit Phosphorwolframsäure, basischem Pb-Acetat u. Ag-Acetat entfernt, so daß keine Metalle, mit Ausnahme des Mg u. Na, vorhanden sind, und alle SS. durch Essigsäure ersetzt werden, die vor der Fällung mit dem Reagens durch NaOH neutralisiert wird. Der Allantoinquecksilbernd. liefert nach Zers. mit H_2S reines krystallisiertes Allantoin. Mit Hilfe dieser Methode stellte Vf. durch verschiedene Tierverss. (an Hunden, Kaninchen, Katzen, Affen) fest, daß das Allantoin ein konstantes, terminales Prod. des Säugetierstoffwechsels darstellt, während die gleichzeitig ausgeschiedene, viel geringere Harnsäuremenge als ein durch vorzeitige Abscheidung der Oxydation entgangenes Zwischenprodukt anzusehen ist. Verfütterung und subcutane Injektion von harnsaurem Na bewirkt bei Hunden u. Kaninchen eine erhöhte Allantoinausscheidung, während nur ein kleiner Teil der zugeführten Harnsäure unverändert im Harn erscheint. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 109—31. Dez. [Sept.] 1907. Prag. Pharmakolog. Inst. d. deutschen Univ.) ABDERHALDEN.

A. Bornstein, *Über die Wirkung des Chloroforms und des Chloralhydrats auf den Herzmuskel.* In einer Reihe von Verss. über das Verhältnis der inotropen u. rhythminotropen Wrkgg. des Chlf. u. Chloralhydrats konnte Vf. feststellen, daß der rhythmobathmotropen Wrkg. der beiden Gifte ein irreversibler, der bathmotropen ein reversibler chemischer Prozeß zugrunde liegen. Methodik u. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1907**. 383—97. 31/12. 1907. Genf. Medizin. Klinik. Lab.) BRAHM.

Hermann Führer, *Curarestudien. I. Die peripheren Wirkungen des Guanidins.* Lagg. von Guanidinsalzen zeigen neben der Curarewrkg. (zentrale Lähmung, auf die periphere Lähmung folgt) eine spezifische Guanidinwrkg., die zuerst auftritt, u. die sich in fibrillären Muskelzuckungen peripherer Natur ausdrückt. Vf. sucht durch das Studium der Guanidinwrkg. Aufklärung zu erhalten über die antagonistische Curarewrkg. Für die Guanidinzuckungen existiert eine optimale Konzentration (1 : 2000 bis 1 : 4000), ober- u. unterhalb dieser nehmen sie ab. Die Zuckungen sind hauptsächlich vom Kation (Guanidiniumion) abhängig u. werden durch das vorhandene Anion nicht beeinflußt. Das Guanidiniumion beeinflußt die Reizbarkeit u. Leistungsfähigkeit des Muskels in ähnlicher Weise wie das Na-Ion. Dieser Parallelismus zeigt sich auch durch das Auftreten eines Antagonismus zwischen dem einwertigen Guanidiniumion u. dem zweiwertigen Ca-Ion oder Mg-Ion, indem die Muskelzuckungen durch Zugabe von $CaCl_2$ (bei lebenden Tieren intramuskuläre Injektion von $CaCl_2$) gehemmt, bezw. aufgehoben werden können. Der Einfluß der Ca-Salze gibt die Möglichkeit einer Erklärung der Guanidinzuckungen durch Dissoziationsvorgänge einer am Nervenende vorhandenen Ca-Verb. Vf. beweist auf verschiedene Weise (cf. Original), daß die Guanidinwrkg. an den motorischen Nervenenden stattfinden muß, u. folgert daraus, daß die typische Curarewrkg. des Guanidins ihren Angriffspunkt auch in den Nervenendigungen besitzt. Vf. nimmt mit H. MEYER (Ergebnisse d. Physiologie 1. II. **1902**. 200) an, daß Curarewrkg. und Guanidinzuckungen Funktionen der Basizität der wirkenden Kationen sind. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 1—49. 18/12. 1907. Würzburg. Pharmakolog. Inst.) ABDERHALDEN.

Heinrich Winterberg, *Über die Wirkung des Physostigmins auf das Warmblüterherz.* Verfasser widerlegt die Anschauung von HARNACK und WITKOWSKI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **5**. 418), wonach das Physostigmin ein die Erregbarkeit des Herzmuskels steigerndes Gift ist, das den Vagus selbst gänzlich unbeeinflußt läßt. Im Gegensatz hierzu findet der Verfasser, daß das Physostigmin die Erregbarbeit des kardialen Hemmungsapp. (Vagus) in hohem Grade steigert. Die Steigerung ist innerhalb gewisser Grenzen der angewandten Giftmenge proportional u. nimmt nach sehr großen Dosen wieder ab. Die Pulsverlangsamung bei Physostigminvergiftung ist im wesentlichen eine sekundäre, durch die gesteigerte Erregbarkeit des Vagus bedingte Erscheinung. Als Folge der Verlangsamung ergibt sich eine Vergrößerung des Schlagvolumens und der Pulswellen. Neben der gesteigerten Erregbarkeit des Vagus wird auch eine direkte Reizwirkung ausgeübt. Das Physostigmin hebt innerhalb gewisser Grenzen die Atropin-, Curare- u. Nicotinwrkg. (Lähmung des Vagus) auf. Vf. hält es für möglich, das Physostigmin auf Grund seiner vaguserregenden Wrkgg. therapeutisch bei vaguslähmenden Anfällen zu verwenden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 636—57. 21/12. 1907. Wien. Inst. f. allgem. u. exper. Pathologie.) ABDERHALDEN.

A. J. J. Vandevelde, *Über die hämolytische Wirkung von Digitalin und Strophantin.* Nach seiner früher mitgeteilten hämolytischen Methode (Bull. Soc. Chim.

Belgique **19**. 288; **21**. 293; C. **1906**. II. 74; **1907**. II. 1178) mittels A. bestimmt Vf. quantitativ die stark hämolytischen Eigenschaften der beiden Gifte in 25%ig. A. Strophantin ist weniger wirksam als Digitalin. In wss. Lsg. sind die Digitalinarten minder wirksam, als in alkoh. Lsg. — *Digitoxin* wirkt stärker als Digitalin. (Sep. S. 1—5 aus Zentralblatt für das Gesamtgebiet der Medizin und ihrer Hilfswissenschaften **1907**. Heft 21. [22/8. 1907.] Gent.) LÖB.

C. Jul. Rothberger, *Über die Wirkung des Giftes der El-Tor-Vibrionen.* Verss. an lebenden Tieren u. Durchströmungsverss. am überlebenden Herzen charakterisieren das Toxin der El-Tor-Vibrionen als akutes Herzgift. Die akute Giftwrkg. (Drucksenkung mit Blähung des Herzens) ist unabhängig von einem gleichzeitig vorhandenen hämolytisch wirkenden Hämotoxin und kann durch entsprechende Mischung mit Antitoxin paralysiert werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 627—35. 21/12. 1907. Wien. Inst. f. allgemeine u. experimentelle Pathologie.) ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Schade, *Über die Vorgänge der Gärung vom Standpunkt der Katalyse.* Vf. gibt zunächst ein Bild von dem Zusammengehen der katalytischen Prozesse mit denen des fermentativ vermittelten Chemismus in der Zelle an dem Beispiel des tierischen Kohlehydratstoffwechsels. Auch für die Gärungerscheinungen bestehen rein chemische Parallelen, z. B. für die *Milchsäuregärung* in der Milchsäurespaltung des Zuckers durch Alkali, für die *alkoh. Gärung* in dem schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 1; **60**. 510; C. **1906**. II. 1774; **1907**. II. 1804) ausführlich besprochenen Prozeß. Es scheint, daß der Gesamtheit der Gärungsvorgänge ein mehr oder minder einheitlicher Zuckerabbauprozeß zugrunde liegt, indem die Hexose zunächst stets in das „Milchsäurevorstadium" übergeht, welches dann je nach der Natur der betreffenden Gärung in verschiedener Weise weiter umgewandelt wird, entweder in Milchsäure oder in Ameisensäure und Acetaldehyd (welcher unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Essigsäure liefern kann), oder in A. und Kohlensäure. Zugunsten dieser Auffassung werden auch die Befunde von STOKLASA u. seinen Schülern herangezogen. (Biochem. Ztschr. **7**. 299—326. 14/1. 1908. [4/11. 1907.] Kiel.) MEISENHEIMER.

Emil Chr. Hansen, *Über die tötende Wirkung des Äthylalkohols auf Bakterien und Hefen.* Vf. hatte die Beobachtung gemacht, daß Alkoholumschläge bei sogenanntem nässenden Ekzem die B. u. Kräftigung der Epidermis günstig beeinflussen. Infolgedessen führte er Verss. über die Einw. von verschiedenen Alkoholkonzentrationen auf die Haut- und Ekzembakterien aus. Feuchte Vegetationen wurden schon nach 1 Min. durch absol. A. abgetötet, in den meisten Fällen auch durch Mischungen mit 60—50%ig. A. Dagegen hatten Mischungen mit 45% u. darunter keine solche schnelle Wrkg. Die Vegetationen in eingetrocknetem Zustande blieben nach 1 Minute währender Einw. von absol. A. noch am Leben, bei Benutzung von 60—50%ig. A. wurden sie aber in 1 Minute stets vernichtet. — Die angewandte Methodik mit an Platindrähten angetrockneten Bakterien benutzte Vf. weiter zu Verss. über das Verhalten des A. gegenüber Bact. coli u. Pasteurianum; es wurde dabei zugleich ein Vers. mit an Seidenfäden angetrockneten Bakterien ausgeführt. Beide Versuchsreihen ergaben verschiedene Resultate. Die an den seidenen Fäden in dickerer Schicht angetrockneten vegetativen Zellen vertrugen die beschriebene Behandlung mit A., dagegen nicht diejenigen, welche in dünner Schicht (an Platin-

drähten) angetrocknet waren. Wenn man sich also auf die Frage beschränkt, wie solche dicke Zellenschichten sich Desinfektionsmitteln gegenüber verhalten, dann läßt sich nichts gegen die Versuchsanordnung mit Seidenfäden sagen. Anders stellt sich aber die Sache, wenn man das Verhalten der einzelnen Zellen ermitteln will; dann ist dieses Verf. unanwendbar. Im letsteren Falle ist eine Methode nötig, durch welche die Zellen sich in so dünnen Schichten ausbreiten lassen, daß jede einzelne Zelle von dem Gifte beeinflußt wird.

Die Verss. mit Hefen ergaben, daß sowohl die alten als jungen vegetativen Zellen nach 1 Min. sowohl in absol., als in 50%ig. A. abgetötet waren. Völlig reife Sporen vertragen den A. weit länger als 1 Minute. Mittels dieses Verf. ist es möglich, die Sporen von vegetativen Zellen zu befreien. — Durch die Eintrocknung wird die Widerstandsfähigkeit der Zellen gegenüber der Alkoholbehandlung erhöht; auch unter diesen Umständen waren die Sporen widerstandsfähiger als die vegetativen Zellen. 50%ig. A. hat eine schneller tötende Wrkg. als absol. A.

Die für Bakterien gefundenen Wrkgg. des A. haben daher im allgemeinen auch für Saccharomyces Gültigkeit. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Gruppen von Mikroorganismen, soweit gegenwärtiges Gebiet in Betracht kommt, besteht darin, daß die vegetativen Zellen der Saccharomycesarten in getrocknetem Zustande und die Sporen sowohl in getrocknetem, als auch in feuchtem Zustande eine geringere Widerstandsfähigkeit dem A. gegenüber besitzen, als die bei den Bakterien gefundene. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **45**. 466—80. Kopenhagen. CARLSBERG-Lab.) PROSKAUER.

E. de Kruyff, *Fette hydrolysierende und oxydierende Bakterien.* Für diese Gruppe von Bakterien schlägt Vf. den Namen „*Lipobakter*" vor. Zum Nachweis der Fettspaltung empfiehlt er eine Butyrin [$C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$] oder auch Triolein enthaltende Nährgelatine, der 0,1% Nitrat zugesetzt ist. Die Verflüssigungszone zeigt für die Fettspaltung charakteristische Merkmale. Einige Glieder der Lipobaktergruppe vermögen Nitrate zu Nitrit zu reduzieren. Vf. beschreibt genauer das Verf. zur Isolierung dieser Bakterien. An der Fettspaltung ist eine von denselben ausgeschiedene Lipase beteiligt, deren Menge von der Ggw. leicht assimilierbarer C-Nahrung abhängt. Glucose oder Glycerin vermindert z. B. die Sekretion der Diastase, wogegen Pepton diese zu fördern scheint. Die Menge der abgeschiedenen Lipase ist ferner von der Zers. der Fette selbst abhängig, da mit der Menge der freigewordenen Fettsäuren die Abscheidung unterdrückt zu werden scheint. Einige Lipobakterarten oxydieren die Fettsäuren zu CO_2 u. W. — Es folgt eine Beschreibung von 9 aus Boden, W., Abwässern isolierten Lipobakterien, zu denen auch der Bac. fluorescens liquefaceus gehört. (Bull. du Départ. de l'Agric. aux Indes néerland. **9**. Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

Moussu und Goupil, *Physiologische Eigenschaften chlorierter Tuberkelbazillen.* Eine Suspension chlorierter Tuberkelbazillen (vgl. S. 545) in physiologischer NaCl-Lsg. erwies sich bei Injektion an Tieren als sehr giftig. Sie ist stark sauer und wird nach der Neutralisation äußerst leicht nach Injektionen unter die Haut resorbiert. Die durch lebende oder tote Tuberkelbazillen hervorgerufenen Erscheinungen treten nicht auf. Die Vergiftungserscheinungen sind von Temperaturerhöhungen begleitet, aber anderen als Tuberkulininjektionen veranlassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1359—61. [23/12.* 1907.].) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. Kaden, *Wie entstehen Unterschiede im Fettgehalt der Milch?* Vf. bespricht kurz die verschiedenen Ursachen hierfür, wie Art und Häufigkeit des Melkens, Lactationsperiode u. a. (Milch-Ztg. **37**. 28. 18/1. Billerbeck i. W.) RÜHLE.

K. Fischer, *Über Ziegenmilch und Ziegenbutter.* Unterss. der unter Aufsicht ermolkenen Milch von 61 Ziegen ergaben die folgenden Werte für:

	D. der Milch bei 15°	Fett	Trockensubstanz ber.	D. d. Serums bei 15°
Mittelwert	1,0298	3,47%	11,876%	1,0297
Höchster Wert	1,0341	5,90 „	14,312 „	1,0326
Niedrigster Wert. . . .	1,0263	2,03 „	9,347 „	1,0261

Wurde die Trockensubstanz nach der FLEISCHMANNschen Formel berechnet, so ergaben sich im allgemeinen höhere Werte als bei deren direkten Best. Die größten Unterschiede zeigten sich bei Milch, die erst geraume Zeit nach ihrer Gewinnung untersucht werden konnte; eine Regelmäßigkeit in der Abnahme der Trockensubstanz konnte indes nicht festgestellt werden, jedenfalls ist sie bei höherer Temperatur stärker als bei niederer. Das Serum wurde durch Koagulieren von 100 ccm Milch mit 1 ccm 20%ig. Essigsäure bei 60° u. Filtrieren nach eintägigem Stehen hergestellt.

Zur Bereitung der Butter wurde die nach der Unters. übriggebliebene Milch — zu jedem der 15 Verss. kam am gleichen Tage eingelaufene Milch von 10 bis 12 Ziegen zur Verwendung —, bezw. der nach zweitägigem Stehen entstandene Rahm verbuttert. Die Unterss. ergaben für:

	Mittelwert	Höchster Wert	Niedrigster Wert
D. des Fettes bei 98—100°	0,8651	0,8665	0,8642
Refraktion des Fettes bei 40°	40,0	41,0	36,5
Refraktion der nichtflüchtig. SS. bei 40°	31,0	33,1	28,0
REICHERT-MEISSLsche Zahl	22,66	24,31	21,12
POLENSKEsche Zahl	7,95	9,80	6,85
VZ.	237,19	241,33	233,90
Differenz REICHERT-MEISSLsche Zahl — (VZ. —200)	—14,52	—18,41	—10,36
Jodzahl	25,15	28,70	21,07
Mol.-Gew. der nichtflüchtigen SS. . . .	263,9	269,3	253,6
Erste Silberzahl (in 110 ccm Destillat) .	3,39	4,95	2,60
Zweite Silberzahl (in 300 ccm Destillat)	4,07	5,04	3,30

Die gefundenen Werte, insbesondere die hohe POLENSKEsche Zahl u. die VZ. würden, worauf schon SPRINKMEYER u. FÜRSTENBERG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 388; C. **1907**. II. 1543) hinweisen, bei allen Proben auf eine mit Cocosfett stark verfälschte Kuhbutter deuten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 1—13. 1/1. Bentheim. Chem. Lab. der Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

R. K. Dons, *Über Schaf- und Ziegenbutter.* Wie Ziegenbutter gibt auch Schafbutter hohe POLENSKEsche und Caprylsäurezahlen (vgl. FISCHER, vorstehendes Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 72—74. 15/1. Kopenhagen.) RÜHLE.

H. B. Hylkema, *Über die Ursachen der abwechselnden Wassermengen in der Butter.* (Bericht für den 3. Internat. Milchwirtschaftl. Kongreß.) Alle Umstände, die einwirken: 1. auf die Größe oder Festigkeit der Butterklümpchen, 2. auf die Menge der Buttermilch, die in der Butter vor deren eigentlicher Bearbeitung bleibt und 3. auf die Butterbearbeitung selbst (Auswaschen, Kneten und Salzen), sind auch für die Höhe des Wassergehalts der fertigen Butter von Bedeutung. Als solche kommen für das Buttern in Betracht, ungenügender Säuregrad, der die Butterbildung erschwert, somit die Butterzeit verlängert, die Endtemperatur des Butterns erhöht und die Festigkeit der Butterklümpchen verringert; hohe Buttertemperatur und die Art und Weise des Abbutterns; der Fettgehalt des Rahms, insofern zu hoher Fettgehalt die Butterbildung erschwert. Am Schluß des Butterns soll die Butter aus nicht zu großen, festen Körnern und Klümpchen bestehen, deren Wassergehalt weiterhin von der größeren oder geringeren Sorgfalt, mit der die Entfernung der Buttermilch geschieht, sowie von der Temperatur des Waschwassers abhängt. Beim Kneten kommt außer der Temperatur, bei der es vorgenommen wird, die Einrichtung des Kneters, sowie die Ausführung des Knetens in Betracht. Das verwandte Salz muß trocken und nicht zu grob sein, und es soll bei Verwendung von 2% und mehr Salz das Abkneten nicht vor Ablauf von 4—5 Stunden nach dem Salzen stattfinden. Bei vereinigten Butter- und Knetmaschinen sind die gleichen Umstände maßgebend. (Milch-Ztg. **37**. 39—41. 25/1. Utrecht.) RÜHLE.

Otto Sachs, *Über die in der Schokoladefabrikation als Ersatzmittel für Kakaobutter benutzten Pflanzenfette und Fettgemische.* Vf. unterscheidet: a) einheitliche Fette (Naturfette), durch besondere Eigenschaften als Substitute geeignet, b) durch Abpressen aus Fetten der Cocosölgruppe gewonnene Ersatzstoffe und c) Pflanzenfettgemische. Zur Gruppe a) gehören: 1. *Dikafett*, auch *Gabonfett* genannt. Das von DIETRICH (Helfenberger Ann. **1889**. 104) untersuchte Dikafett ist offenbar Borneotalg oder Tengkawangfett gewesen. Dikafett hat nach LEWKOWITSCH (The Analyst **1905**. 394) die Jodzahl 5,2, Kakaobutter dagegen nach FILSINGER (Chem.-Ztg. **1890**. 716) eine zwischen 33,4 u. 37,5 schwankende Jodzahl, so daß Dikafett an seiner Jodzahl im Verein mit seinem hohen F. (38,9° in der Capillare) erkannt werden kann. 2. *Tengkawangfett* oder Borneotalg. Dieses oft einfach als Pflanzentalg gehandelte Fett (vergl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 277; C. **1907**. II. 1930) eignet sich wegen seiner sonstigen der Kakaobutter sehr ähnlichen Eigenschaften zu seinem besten Ersatzstoffe. 3. *Illipefett*. Die von H. BECKER (Ztschr. f. öffentl. Ch. **3**. 545; C. **98**. I. 129) angegebenen Daten beziehen sich offenbar auf Borneotalg oder Tengkawangfett. Gegenüber Kakaoöl zeigt Illipefett eine höhere Jodzahl bei niedrigerem F. u. ist ein weniger geeignetes Ersatzmittel; es neigt mehr zur Ranzidität u. eine damit bereitete Schokolade zeigt, wie bei der Mitverarbeitung von animalischen Fetten, leicht Fleckenbildung. b) Die Weichheit des *Cocos-* und *Palmkernöls*, d. h. der niedere F., macht diese Fette zur Schokoladefabrikation wenig geeignet, doch hinterbleibt beim Auspressen der erstarrten Fettmassen in hydraulischen Kaltpressen nach Ablaufen des weicheren Cocos- oder Kernöloleins, in den Pressen das *Cocos* und *Kernölstearin* von folgenden Eigenschaften:

	F. des raff. Fettes	E.	Jodzahl	VZ.	REICHERT-MEISSLsche Zahl
Cocosstearin oder Stearolaurin	29,3—29,5°	26,5°	4,01—4,51	252	3,4
Palmkernstearin	31,5—32°	28°	8	242	2,2

	D^{100}.	F. der Fettsäuren	E. der Fettsäuren	Mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren
Cocosstearin oder Stearolaurin .	0,8700	28,1°	27,4	209
Palmkernstearin	0,8700	28,8—29,5°	28,5	211

Diese Hartcocosstearine und Kernölstearine finden in der Schokoladefabrikation eine gute Verwendung, um solche Prodd. handelt es sich auch bei der *Nucoabutter* der Firma PETTY & COMP. — für dieses vielfach untersuchte Fett fand Vf. Jodzahl 5,25, VZ. 255 und F. (in der Capillare) 29,3° — ferner bei den Handelsbezeichnungen *Kakaoline*, *Vegetaline*, *Kopraol*, *Lactine*, *Nubur*, *Schokoladebutterersatz etc.* Nach Vf. empfiehlt es sich, dem Auspressungsverf. nur raffinierte Fette zu unterwerfen. c) Unter den billigeren Pflanzenfettgemischen hat sich das aus $^2/_3$ Kernölstearin und $^1/_3$ Cocosölstearin als Kakaobutterersatz gut eingeführt. Erwähnt sei noch das *Nucoine* (vergl. POLLATSCHEK, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 5; C. **1903**. I. 347) sowie *Kakaobutterersatz S* (vgl. POSSETTO, Giorn. Farm. Chim. **51**. 337; C. **1901**. II. 713). Wertvoller sind Mischungen von Cocosstearin mit Illipefett u. besonders mit gereinigtem Borneotalg, sehr empfehlenswert sind Mischungen von 4% Tengkawang u. 60% Cocosstearin. — Allen den erwähnten Ersatzstoffen fehlt das milde Aroma der Kakaobutter. Schwieriger als der Nachweis dieser Ersatzstoffe gelingt die Unters. der Kakaobutterfalsifikate. Bei ihnen dürfte die Mitverwendung der *Kakaogrusbutter* eine bedeutende Rolle spielen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 9—10. Jan. u. 30—33. Febr.) ROTH-Cöthen.

Rich. Kržižan, *Zur Kenntnis des Brombeerkernöles.* Im Anschluß an seine Unterss. über das *Himbeerkernöl* (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 263; C. **1907**. II. 923) hat Vf. auch das *Brombeerkernöl* untersucht. Von den ganzen Kernen läßt sich durch PAe. etwa 0,3% einer schmierigen, dunkelgrüngelben M., die aus Fettsäuren und Phytosterin bestand, abwaschen. Die so gereinigten Kerne ergaben bei der Extraktion mit PAe. etwa 12,6% Öl, auf lufttrockene Kerne bezogen. Das durch Chlorophyll grünlichgelb gefärbte Brombeerkernöl von eigentümlichem Geruch zeigte im auffallenden Licht eine rote Fluorescenz. Auch die unl., sowie die flüssigen Fettsäuren und ihre Bleiseifen sind grün gefärbt. Die Konstanten des Brombeerkernöls und seiner Fettsäuren sind:

	Brombeerkernöl	Fettsäuren	
		unl.	flüssige
D^{15}.	0,9256	0,9070	—
VZ.	189,5	199,9	199,6
Jodzahl	147,8	155,1	163,2
REICHERT-MEISSLsche Zahl	0,0	—	—
HEHNERsche Zahl	96,3	—	—
Säurezahl	2,03	—	—
Acetylzahl[1])	—	13,9	—
Mittleres Molekulargewicht	—	280,9	281,3

[1]) Nach dem Destillationsverf. nach LEWKOWITSCH bestimmt.

Das Brombeerkernöl ist etwas weniger trocknend als das Himbeerkernöl, bei der Livacheprobe betrug die Gewichtszunahme nach 3 Tagen nur 6,87%. Das Unverseifbare des Brombeerkernöls betrug 0,83%, darunter 0,6% Phytosterin. Um das Verdampfen der Ätherauszüge im Scheidetrichter zu beschleunigen, saugt man

über die Oberfläche des Ä. w., trockene Luft und erwärmt dazu den Scheidetrichter von außen durch Auflegen von in sd. W. getauchten Wattestreifen. 500 ccm Ä. konnten in dieser Weise in ganz kurzer Zeit auf etwa 20 ccm eingeengt werden. Das Brombeerkernöl enthält etwa 91% flüssige und 4,7% feste Fettsäuren. Als Hauptbestandteile enthält das Brombeerkernöl die Glyceride der Linol- u. Ölsäure. Die Linolsäure bildet etwa 80%, die Ölsäure 17%, Linolen- u. Isolinolensäure je etwa 1,5% der flüssigen Fettsäuren. Die gesamten flüssigen Fettsäuren betragen, auf das Öl berechnet, etwa 91%, die festen Fettsäuren, die der Hauptsache nach aus Palmitinsäure bestehen, etwa 4,7%. Flüchtige SS. sind nicht vorhanden. Nach der Verseifungszahl zu schließen, würde das Brombeerkernöl 10,2% Glycerin liefern. Wie das Himbeerkernöl liefert auch das Brombeerkernöl weder die HALPHENsche noch BAUDOUINsche Rk. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 7—9. Jan. u. 29—30. Februar. Prag. Allgem. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel. Deutsche Univ.) ROTH-Cöthen.

Henri Blin, *Der Käse von Gérardmer oder Géromé.* Er wird aus Kuhmilch, der zuweilen etwas Ziegenmilch zugesetzt wird hergestellt und soll fest bleiben u. im Innern fett sein. Zur Herst. von 1 kg Käse dienen $7^1/_2$—8 l Milch. (Journ. de l'Agriculture. La Laiterie **17**. Nr. 2; Milch-Ztg. **37**. 29. 18/1. Ref. J. KAUFMANN.) RÜHLE.

J. Pastureau, *Über die B. von Methylacetol (Acetylmethylcarbinol) in den oxydierenden Gärungen der Weine.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **21**. 593; C. **1905**. II. 349.) Vf. hat verschiedene Proben Rotwein der Einw. des Mycoderma vini oder Mycoderma aceti unterworfen und gefunden, daß sie sämtlich nach der Gärung 0,3—0,5 g Methylacetol pro l enthielten. Die Best. kann, wie l. c. angegeben, durch alkal. Silbernitratlsg. oder nach KLING durch alkal. Kupferlsg. erfolgen. In beiden Fällen entsteht aus dem Methylacetol nicht Diacetyl, sondern, wie KLING bereits für die Kupferlsg. nachgewiesen hat, 2 Mol. Essigsäure. — Wahrscheinlich bildet sich das Methylacetol durch die Einw. der oxydierenden Bakterien auf das Glykol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$. Letzteres Glykol dürfte mit dem von HENNINGER im Wein aufgefundenen *Isobutylglykol*, $(CH_3)_2COH \cdot CH_2OH$, identisch sein oder dasselbe begleiten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 10—12. 1/1.) DÜSTERBEHN.

O. Mezger, *Über alkoholfreie Getränke.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 14—19. 1/1. Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt. — C. **1908**. I. 281.) RÜHLE.

A. Beitter, *Enrilo, ein neues Kaffeeersatzmittel.* Das von HEINR. FRANCK, Söhne in Ludwigsburg hergestellte Ersatzmittel besteht aus grob gemahlenen gerösteten Körnern und scheint aus Cerealien- und Zichorienwurzelbestandteilen hergestellt worden zu sein. Es enthält 18,40% Zucker und 50,52% sonstige N-freie Extraktstoffe neben 9,1% W., 7,61% N-Substanz, 3,12% Ätherextrakt (Fett), 7,72% Rohfaser und 3,53% Mineralstoffe. In dem wss. Auszuge finden sich hauptsächlich die N-freien Extraktstoffe. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 21—22. 1/1. Göppingen.) RÜHLE.

H. Wefers Bettink, *Verfälschter Safran.* Vf. konnte nachweisen, daß 3 Proben Safran, die ihm zur Unters. überschickt worden waren, mit einem Nitrofarbstoff gefärbt worden waren, wohl nachdem man sie des wertvollen Croceins durch Extraktion mit verd. A. beraubt hatte. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 73—76. 18/1. 1908. [Dezember 1907.] Utrecht. Pharm. Lab. der Reichsuniv.) LEIMBACH.

J. Dybowski, *Über den Tee der französischen Kolonien.* Vf. hat Tee aus Indo-

china (I.), Madagaskar (II.) und Ceylon (III.) analysiert. Die Ergebnisse waren folgende:

	I.			II.	
	Tonkin-Pekko	Pekko Extra	Pekko Superieur	Aus Ivoloina	Aus Samen von Mauritius
Kaffein	2,82	2,34	2,40	2,18	2,76
Tannin	0,209	0,255	0,255	0,279	0,326
Trockensubstanz	89,28	88,60	88,55	87,45	88,40

	II.	III.		
	Aus Samen von Engl.-Indien	Pekko	Pekko Nr. 2	Pekko-Souchong
Kaffein	3,12	2,24	2,04	2,30
Tannin	0,312	0,558	0,488	0,488
Trockensubstanz	88,33	90,28	89,50	89,73

Der Tee von Indochina und Madagaskar steht also den anderen Handelssorten in keiner Weise nach. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1433—35. [30/12.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Theodor Panzer, *Doppeltbrechende Substanzen aus pathologischen Organen.* Im weiteren Verfolg seiner Unterss. über eine aus der großen, weißen Niere isolierten, krystallisierten, doppeltbrechenden Substanz (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 519; C. **1906**. II. 1276) wurden verschiedene pathologische, getrocknete und entfettete Organe mit Aceton ausgekocht; aus dem Acetonauszug sich ausscheidende Krystalle (*A*) werden in Chlf. gel., und bis zum konstanten F. in h. Aceton umkrystallisiert. Aus den vereinigten Acetonauszügen werden weitere Krystalle (*B*) gewonnen. Beide Krystallarten erwiesen sich frei von Phosphor und N. — Den aus den verschiedenen Organen gefundenen Krystallen (Einzelheiten cf. Original) war eigentümlich die einheitliche Krystallform, das Verhalten gegen Lösungsmittel, die langsam eintretende Cholestolrk. u. bei der Spaltung mit Natriumäthylat als integrierende Spaltungsprodd. Cholesterin und Säuren von den Eigenschaften der Fettsäuren. Verschieden war hingegen der F. der Präparate, was doch dafür spricht, daß man es mit Gemengen zu tun hat. — An dem Aufbau des Estergemenges sind mehrere Säuren (hauptsächlich Stearin- und Palmitinsäure) beteiligt; in einigen Fällen ist auch eine ungesättigte Säure (wahrscheinlich Ölsäure) vorhanden. Das Cholesterin bildet nicht den einzigen Alkohol des Estergemenges. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 239—54. 31/12. [5/12.] 1907. Wien. Lab. f. med. Chemie der Univ.) RONA.

J. Forschbach, *Kreatininausscheidung bei Krankheiten.* Vf. sucht Aufklärung der Kreatininfrage durch das Studium des Kreatininstoffwechsels bei verschiedenen pathologischen Zuständen. Die Kreatininausscheidung wird auf das kg-Körpergewicht berechnet. Progressive juvenile Muskelatrophie zeigt bei purin- u. kreatinfreier Nahrung normale Kreatininwerte (17,3 mg pro kg Körpergewicht). Während bei äußerer Nucleinsäurezufuhr (Eingabe von Pankreas- und Thymus) keine Änderung der Kreatininausscheidung erfolgte, zeigte sich bei endogenen Alterationen des Nucleinstoffwechsels (Kernzerfall bei myelogener Leukämie) eine verminderte

Kreatininabscheidung (12,3 mg pro kg Körpergewicht). Die Ausscheidungsgröße des endogenen Kreatinins bleibt auch bei großen Schwankungen der endogenen Harnsäurewerte und der Phosphorsäure konstant und steht in keiner gesetzmäßigen Abhängigkeit zu der dieser Stoffe. Die Funktionen der Schilddrüse beeinflussen den Kreatininstoffwechsel derart, daß bei Hypothyreosis (Cretinismus) die Ausscheidung höher ist als die normale. Bei Hyperthyreosis (Morbus Basedowii) treten unternormale Werte auf (12,1 mg pro kg Körpergewicht), die durch Strumaresektion gesteigert werden können. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. **58**. 113—40. 18/12. 1907. Greifswald. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

Julius Baer u. Léon Blum, *Über die Einwirkung chemischer Substanzen auf die Zuckerausscheidung und die Acidose.* 2. Mitteilung. (1. Mitteilung Beitrag zur chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 80; C. **1907**. II. 1007). In der 1. Mitteilung war von den Vff. festgestellt worden, daß Eingabe von Glutarsäure bei Phloridzindiabetes die Entstehung von Zucker aus nicht kohlehydrathaltigem Material hintanhält. Vff. prüfen in ähnlicher Weise die höheren Homologen der Glutarsäure. Sie finden für Adipin-, Pimelin- und Korksäure ein analoges Verhalten (Verminderung der Glucosurie, der Acidose und der N-Ausscheidung), Azelain- u. Sebacinsäure beeinflussen nur die Acidose. Benzoesäure übt keine Wirkung auf die Zuckerausscheidung u. die Acidose aus. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 101—8. Dez. 1907. Straßburg. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

L. Blum, *Über den Einfluß des o-Tyrosins auf die Homogentisinsäureausscheidung beim Alkaptonuriker.* Das o-Tyrosin bewirkt ebensowenig wie das m-Tyrosin (Verhandl. des Kongresses für innere Medizin 1907, 240) eine Vermehrung der Homogentisinsäureausscheidung des Alkaptonurikers. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 143. Dez. [25/11.] 1907. Straßburg. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

A. ten Doesschate, *Über das Vorkommen von Milchsäure bei der Eklampsie.* (Vgl. ZWEIFEL, Münch. med. Wchschr. **1906**. 297; LOCKEMANN, Münch. med. Wchschr. **1906**. 299; C. **1906**. I. 1503.) Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß die Quantität *Milchsäure*, die bisweilen bei der Eklampsie gefunden wird, viel größer ist als unter normalen Umständen. (Normaler Harn enthält keine Milchsäure, normales Blut eine Spur; bei normalen Geburten enthielten die Placenten eine Spur, das Nabelstrangblut eine Spur oder nichts, der Harn nichts, das mütterliche Blut eine Spur, nur in einem Falle von sehr langdauerndem Partus eine größere Quantität.) Über Einzelheiten in den Befunden cf. Original. Wahrscheinlich ist die Quantität Milchsäure, die bei der Eklampsie vorkommt (höchster Gehalt an Zinkparalactat im mütterlichen Blut bei Eklampsie war 0,114%) nicht genügend zur Erklärung des Auftretens der Krämpfe; dagegen sind die Krämpfe imstande, den gefundenen Gehalt an Milchsäure zu verursachen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 153—68. 31/12. [1/12.] 1907. Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Ch. Vaillant, *Über die Möglichkeit, den Eintritt des Todes durch Radiographie festzustellen.* Vf. gibt einige Beobachtungen mit einer früher (S. 282) mitgeteilten Methode an und tritt der Prioritätsforderung von DE BOURGADE (S. 282) entgegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1310—11. [16/12.* 1907.].) LÖB.

Béclère, *Ermöglicht die Radiographie innerer Organe die Diagnose des eingetretenen Todes?* (cf. S. 282). Vf. hält, ohne die Möglichkeit in Abrede zu stellen, bei der Schwierigkeit und Kompliziertheit des Problems einer Differentialdiagnose

zwischen scheinbarem und wirklichem Tod die Frage für noch nicht abgeschlossen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1356—59. [23/12.* 1907.].) LÖB.

Agrikulturchemie.

O. Quibell, *Die Reinigung der Schafe von Parasiten.* Um die Schafe von Parasiten zu befreien und vor Befallenwerden damit zu schützen, ist die Verwendung von Salben (Hg- und Cu-Oleatsalbe), sowie von Bädern empfohlen worden. Zur Herst. der letzteren dienen verschiedene Chemikalien, wie As_2O_3, Calcium- u. Kaliumsulfhydrat, carbolsäurehaltige Gemische etc. Vf. bespricht die Zus. und Wirkungsweise verschiedener solcher Mittel. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1266—68. 31/12. [30/10.*] 1907.) RÜHLE.

H. Svoboda, *Die Demonstrationsdüngungsversuche der Jahre 1905 und 1906 in Kärnten.* Vf. teilt die Resultate von 2jährigen Demonstrationsdüngungsverss. mit, welche vor allem die Nachwirkung der Kunstdünger im zweiten Jahre dartun sollten. Besonders wurde seitens der Versuchsansteller auf Verss. mit Wiesen und Kartoffeln Wert gelegt. In ausgedehnten Tabellen sind die Ergebnisse und Rentabilitätsresultate zusammengestellt. Die Halmfruchtverss. ergaben eine schöne Nachwirkung der Kunstdünger im zweiten Jahre nach ihrer Aufbringung aufs Feld. Die Kartoffeldüngungsverss. ergaben eine wesentliche Ertragssteigerung, auch die Wiesendüngungsverss. zeigten sehr befriedigende Resultate, so daß auch auf Wiesen in Kärnten die Nachwirkung von Kunstdünger als eine sehr gute bezeichnet werden kann. Es zeigte sich auch, daß unter ungünstigen Witterungsverhältnissen jene Wiesen, die in gutem Düngungszustand waren, weniger zu leiden hatten als solche, die dies nicht sind. Die wichtigsten Daten der insgesamt 4jährigen Demonstrationsdüngungsverss. sind noch ausführlich zusammengestellt, als deren hauptsächlichstes Resultat der Umstand bezeichnet werden muß, daß sich neben dem unentbehrlichen Stallmist, der nie völlig ersetzt werden kann, ein vernünftiger Gebrauch von Kunstdüngern empfehlen läßt. (Zeitschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **11**. 22—31. Januar. Klagenfurt. Lab. der Landesversuchs- u. Lebensmitteluntersuchungsanstalt des Herzogtums Kärnten.) BRAHM.

Ferdinand Pilz, *In welchem Verhältnis steht der durch eine Phosphorsäuredüngung erzielte Mehrertrag von Gerste zu dem Phosphorsäuregehalt des Bodens?* Vf. behandelt die Wechselbeziehungen zwischen dem N-Gehalt des Bodens und dem durch Superphosphatdüngung hervorgerufenen Mehrertrag an Gerstenkörnern einerseits und zwischen dem P_2O_5-Gehalt des Bodens und der Mehrernte an Gerstenkörnern andererseits. Unter Berücksichtigung des N-Gehaltes der verwendeten Böden ergibt sich, daß mit der Zunahme des durchschnittlichen N-Gehaltes die Wrkg. der in der Düngung gegebenen P_2O_5 besser wird. Zwischen dem Kaligehalt des Bodens und der Wrkg. der einseitigen P_2O_5-Düngung scheint eine ähnliche weniger deutliche Relation zu bestehen. Bei Berücksichtigung des Gesamtnährstoffgehaltes der Böden gelangt man zu dem Schluß, daß die Wrkg. einer einseitigen P_2O_5-Düngung auf einem „reichen" Boden (mit mehr als 0,20% N, 0,20% K_2O und 0,20% P_2O_5) eine bessere ist als auf einem „armen" Boden (mit weniger als 0,20% N, 0,20% K_2O und 0,20% P_2O_5). Unter gewissen Bedingungen erscheint es vorteilhafter, die Gerste auf den besseren Schlägen mit Superphosphat gut zu düngen als jene in den schlechteren Lagen. Je höher nämlich der P_2O_5-Gehalt des Bodens, desto höher ist auch die Wrkg. einer einseitigen P_2O_5-Düngung. Diese Tatsache wird noch an der Hand früherer Verss. dargelegt. Nach Ansicht

Vfs. trägt das Zusammentreffen einer gewissen, noch nicht gut erklärbaren Empfindlichkeit der Gerste gegen die in der Düngung gegebenen P_2O_5 in dem Falle, daß wenig Boden-P_2O_5 vorhanden ist, einerseits, verbunden mit einer eventuellen ungünstigen Wasserversorgung, dazu bei, daß die P_2O_5-Düngung bei Gerste manchmal statt der erhofften Ertragssteigerung sogar sichtlichen Schaden verursacht. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 36—51. Januar. Wien. K. K. Landwirtsch.-chem. Versuchsstation.) BRAHM.

Analytische Chemie.

H. Süchting, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden.* Vorläufige Mitteilung. Vf. hat das von TACKE (Chem.-Ztg. 21. 174; C. 97. I. 721) zur Best. der freien Humussäuren in Moorböden benutzte $CaCO_3$ beibehalten, dieses Verf. aber durch Ausschaltung einer Fehlerquelle verbessert und für alle Bodenarten anwendbar gemacht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die organische Substanz des Bodens bei Ggw. von $CaCO_3$ durch Zers. CO_2 entwickelt, daß diese Zers. bei stark saurer Rk. des Bodens aber nicht eintritt. Vf. bestimmt deshalb die CO_2 des überschüssigen Anteiles des zugefügten $CaCO_3$ durch Zusatz von HCl nach dem Vertreiben der durch die Humussäuren entwickelten CO_2; die Menge der durch die Humussäuren ausgetriebenen CO_2 ergibt sich dann ohne weiteres durch Rechnung. Wurde auch sie durch den Vers. bestimmt, so ist die Summe der beiden Werte größer als die Menge der dem zugefügten $CaCO_3$ entsprechenden CO_2, und zwar um den Betrag der durch innere Zers. der organischen Substanzen des Bodens entstandenen CO_2. Bei der Ausführung der Vers. verfährt Vf. im wesentlichen nach dem alten Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 151—53. 24/1. 1908. [28/11. 1907.] Bremen. Lab. der Moorvers.-Stat.) RÜHLE.

Alexander Classen, *Zur Elektroanalyse.* Der Bericht von FOERSTER (S. 553) gibt dem Vf. zu einigen Bemerkungen Anlaß. Die Schnellelektrolyse mit bewegten Elektrolyten ist unabhängig von amerikanischen Forschern im Aachener Laboratorium ausgearbeitet worden. Die Benutzung von Komplexsalzen ist im Gegensatz zu der Ansicht FOERSTERS bei manchen Metallen unbedingt notwendig. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 33—34. 24/1. [5/1.] Aachen.) SACKUR.

A. Fischer, *Zur Elektroanalyse.* Vf. knüpft an den Bericht von FOERSTER (S. 553) einige Bemerkungen an, die die Bedeutung der Schnellelektrolyse und die Anteilnahme des Vf. an ihrer Ausarbeitung betreffen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 34—36. 24/1. [9/1.] Aachen.) SACKUR.

Friedrich Goppelsroeder, *Neue Capillar- und Capillaranalytische Untersuchungen.* Streifen von SCHLEICHER und SCHÜLLschem Filtrierpapier für quantitative Zwecke (598 beste Qualität) werden freihängend oder besser zwischen Glaslineale eingepreßt, einige cm tief in die zu untersuchende Fl. gehängt (unter einer Glasglocke oder besser in einem Glaskasten). Die Steighöhe pro Minute und die Gesamtsteighöhe werden gemessen. Von dem reichen Inhalt der Arbeit kann nur einiges herausgegriffen werden. In der Eintauchzone setzen sich die in der Lsg. suspendierten Verunreinigungen ab. In verd. Luft erhält man größere Steighöhen als unter n. Luftdruck. Durch vorheriges Behandeln des Papieres oder durch Beizen des Zeuges kann das Adsorptionsvermögen stark erhöht werden. — In vielen Fällen kons. sich die gel. Substanz im Filtrierpapier gegenüber dem Gehalt der Lsg., so daß minimale Mengen der gel. Substanz nachgewiesen werden können.

Unterwirft man z. B. eine Lsg., die 1 Teil *Strychninchlorhydrat* auf 1600000 Teile W. enthält oder 1 Teil Nitrat in 1300000 Teile W., der Capillaranalyse, so kann man die Substanz mit Bichromat-Schwefelsäure zwar nicht in der Lsg., wohl aber im Papier nachweisen. *Morphinchlorhydrat* ist im Streifen mit verd. $FeCl_3$-Lsg. nachweisbar, wenn die Lsg. 1 Teil auf 3000000 Teile W. enthält, ebenso *Codeinchlorhydrat* mit k. konz. H_2SO_4 und sehr verd. $FeCl_3$-Lsg., ähnliches gilt für *Narceinchlorhydrat* u. für *Stovainchlorhydrat* in einer Verdünnung von 1 : 5000000.

Der Vf. vergleicht die absoluten Steighöhen und die Steighöhen pro Minute in homologen Reihen und findet meist mit steigendem Mol.-Gew. größere Steighöhen. Das Umgekehrte wird bei zwei Olefinen beobachtet u. bei den Aminbasen der niedrigsten, einwertigen Alkoholradikale. Mitunter zeigt sich auch in einer homologen Reihe ein Maximum der Steighöhe, z. B. bei der Normalvaleriansäure in der Reihe der Fettsäuren. Häufig werden für Isomere verschiedene Werte beobachtet, so daß der Steigwert sogar zur Erkennung dienen kann.

Schließlich werden Lsgg. von anorganischen Salzen untersucht. Eine Zerlegung der Salze findet nur bei Salzen des Ammoniums und seinen Derivaten statt. Von gleich n. Lsgg. neutraler Salze steigt Jodkaliumlsg. am höchsten. In einer Soole von Rheinfelden bei Basel kann der Vf. auf den Streifen Substanzen nachweisen, die nur im Verhältnis von ca. 1 : 200000 in der Soole vorhanden sind (speziell von *Aluminium*, das mit alkoh. Morinlsg. eine grüne Fluorescenz gibt).

Einpros. kolloidale Silberlsgg. trennen sich beim Aufsteigen in Filtrierpapier, Baumwoll- oder Wollstreifen nicht. Ätherische u. fette Öle besitzen ebenfalls eine starke Capillarwanderungsfähigkeit, was man zu therapeutischen Zwecken benutzt.

Für Milchuntersuchung kann die Capillarmethode vielleicht gute Dienste tun. Die Komponenten trennen sich beim Aufsteigen. Je verdünnter die Milch ist, desto größer sind die Steighöhen. Die Rkk. der verschiedenen Zonen werden beschrieben. Der Vf. kann mit seinem Reagens (s. o.) stets Spuren von *Aluminium in der Milch* nachweisen. Die anorganischen Bestandteile werden am unteren Streifenrande durch Butterfett verdeckt, lassen sich aber nach dem Behandeln des Streifens mit Ä. leicht analysieren. Die Einzelheiten der zahlreichen Capillaranalysen, die sich auf Vollmilch, abgerahmte u. verd. Milch beziehen, lassen sich nicht wiedergeben.

Das Eisen wandert in den Streifen am allerhöchsten. Bei genaueren, vergleichenden Unterss. kommt es sehr darauf an, daß man ein und dasselbe, chemisch reine, gleichförmige Papier benutzt. Die Capillaranalyse eignet sich für alle Zweige der Chemie. (Verh. d. Naturf.-Ges. zu Basel **19**. Heft 2. 1—81. [13/4. 1907*.] Basel.) W. A. ROTH-Greifswald.

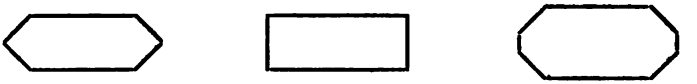
H. Rebenstorff, *Die Herstellung von Normalsalzsäure mit Chlorwasserstoffgas.* Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet, nach dem man in $^1/_2$ Stde. $^1/_4$ Ltr. Normalsalzsäure erhalten kann. Die Ausführung des Verf. und der für diesen Zweck erforderliche App. (zu beziehen von GUSTAV MÜLLER in Ilmenau) werden eingehend beschrieben. (Chem.-Ztg. **32**. 99—100. 29/1. Dresden). VOLLAND.

H. Schoorl, *Beitrag zur mikrochemischen Analyse.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (S. 408) Besprechung der Rkk. der Erdalkalien *Calcium*, *Barium* und *Strontium*. (Chemisch Weekblad **5**. 31—44. 18/1. 1908. [Dezember 1907.] Amsterdam. Pharm.-chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Chouchak u. J. Pouget, *Colorimetrische Bestimmung des Stickstoffs des Bodens durch das Neßlersche Reagens.* Der N-Gehalt eines Bodens läßt sich auf colorimetrischem Wege durch NESSLERsches Reagens mit einer Sicherheit bis zu 1% be-

stimmen, wenn derselbe geringer als 0,4 mg pro 100 g Boden ist. Man behandelt den Boden in üblicher Weise entweder mit Natronkalk oder nach KJELDAHL, wobei aber nur 0,2—0,6 g Substanz zur Best. notwendig sind. Diese geringe Substanzmenge erleichtert einerseits die Abspaltung des N als NH_3 aus dem Boden, erfordert aber auch andererseits peinliches Fernhalten von Staub und Verwendung absolut nitrat-, bezw. ammoniakfreier Reagenzien. Das Verf. kann auch bei der Analyse der organischen Verbb. Anwendung finden, wenn dieselben mit einer indifferenten Substanz entsprechend verdünnt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1173 bis 1180. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

B. Sjollema, *Über den Nachweis von Spuren Arsen, Antimon und Phosphor auf mikrochemischem Wege.* U. Mk. zeigt es sich, daß die Gelbfärbung, die bei dem GUTZEITschen Nachweis des As als AsH_3 mittels $AgNO_3$ entsteht, von der B. kleiner Krystalle herrührt, die stets die gleichen charakteristischen Formen:



haben. Es empfiehlt sich, anstatt des GUTZEITschen Filtrierpapiers ein Glas zu verwenden. Die Rk. ist noch bei $^1/_{200}$ mg As_2O_3 wahrnehmbar. Ist Sb neben As zugegen, so entstehen gelbe Krystalle anderer, oktaederähnlicher Form. Sie sind nur halb solang und im Gegensatz zu den reinen As-Krystallen zwischen gekreuzten Nikols unsichtbar. Auch werden sie beim Aufbewahren rascher schwarz als die reinen As-Krystalle. Man kann diesen Einfluß des Sb auf die As-Krystalle auch zum direkten Nachweis von Sb benutzen, wenn man dem Untersuchungsmaterial Spuren As_2O_3 zusetzt. P liefert, bei derselben Rk., für sich allein untersucht, rosettenartig angeordnete, feine Nädelchen, die nach einiger Zeit in Täfelchen der gleichen Form, Größe und Farbe wie die As-Krystalle übergehen, sich von diesen aber auch dann noch durch weit größere Beständigkeit unterscheiden. Praktisch ist diese Ähnlichkeit ja auch insofern bedeutungslos und kann zu keinem Irrtum Anlaß geben, als in einer zur As-Analyse gut vorbereiteten M. der P als Phosphat anwesend ist, das bei der Behandlung mit Zn und H_2SO_4 kein PH_3 gibt. Zur Sicherheit kann man aber auch für den As-Nachweis das entwickelte Gas in Br-Wasser leiten, aus ihm das überschüssige Br mit NaOH entfernen und die Fl. dann wie gewöhnlich mit Zn und H_2SO_4 behandeln.

Geht man von einem Gemenge von Hypophosphit und Brechweinstein aus, so erhält man mit $AgNO_3$ eine unreine Gelbfärbung, aber keine Krystalle. Ein Gemenge von Hypophosphit und As_2O_3 gab As-Krystalle und daneben kleinere gelbe Würfel. Leitete man das entstehende Gas in eine Lsg. von $AgNO_3$ 1 : 1, so entstand bei P Gelbfärbung, aber kein Nd., bei As Gelbfärbung und nach einiger Zeit ein schwarzer Nd., bei Sb ein gelbbrauner Nd., der nicht krystallin wurde, in ungefärbter Lsg., bei einem Gemenge von As und Sb entstand eine gelbe Fl. und kein Nd. (Chemisch Weekblad 5. 11—15. 4/1. 1908. [2/12. 1907.] Utrecht.) LEIMBACH.

J. Brand, *Über den Nachweis von Arsen im Schwefel.* Der Vf. untersuchte eine zum Hopfenschwefeln bestimmte Probe Stangenschwefel, die nicht reingelb war, sondern einen schwachen Stich ins Orange zeigte, auf Arsen. Er bevorzugt die GUTZEITsche Methode vor der leicht zu Täuschungen Anlaß gebenden Methode HAGER-KRAMER (LUNGE, Untersuchungsmethoden 1904, S. 268), und wendet die erstere in folgender Weise an: Er digeriert 5 g feingepulverten S mit 25 ccm verd. NH_3 (1 : 3) eine Viertelstunde, filtriert, wäscht mit wenig W. nach, verdampft zur Trockne, übergießt den Rückstand mit einigen Tropfen HNO_3, trocknet in einer

Porzellanschale ein, löst in 8—10 ccm reiner verd. H_2SO_4, gießt in ein größeres Reagensglas, in welchem sich einige Stückchen reines Zn befinden, bringt in den oberen Teil des Röhrchens einen losen Pfropfen von Baumwolle u. legt auf die Öffnung des Röhrchens ein Stück Filtrierpapier, das mit einem Tropfen einer sehr konz. $AgNO_3$-Lsg. (1 : 1) befeuchtet ist. Die befeuchtete Stelle färbt sich, je nach der Menge des vorhandenen As, mehr oder minder rasch citronengelb u. wird auf Zusatz von W. schwarz. Bei reinem für obige Zwecke tauglichen Schwefel darf nach $^1/_4$-stdg. Einw. keine bemerkbare Gelbfärbung eintreten. Außer in diesem sehr stark As-haltigen S, der zum Hopfenschwefeln völlig unbrauchbar ist, fand der Vf. nur in einer Probe Schwefelblumen einen geringen Gehalt an As; zwei Proben Stangenschwefel, Schwefelbänder u. eine Probe Schwefelblumen waren As-frei. Mit dieser rasch auszuführenden Methode sollte jeder zur *Konservierung dienende* elementare *Schwefel* auf seine Reinheit geprüft werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 33—34. 24/1. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) BLOCH.

Felix Jacobsohn, *Zur analytischen Bestimmung des Goldschwefels.* Ein großer Teil des für die Fabrikation von Kautschukwaren benutzten *Goldschwefels* wird aus Calciumsulfantimoniat und Schwefelsäure dargestellt. So gewonnener Goldschwefel ist nicht sehr rein. Bei der Analyse desselben ergeben sich oft beträchtliche Differenzen von 100, die auf die Ggw. O-haltiger, rot oder orange gefärbter Schwefelverbb. des Antimons zurückgeführt werden müssen. Die für die Analyse von Goldschwefel meist benutzten Methoden (LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden) haben den Nachteil, daß die nach vorheriger Oxydation des Goldschwefels mit HNO_3 erhaltene Soda-Salpeterschmelze sich nur sehr schwer in einem kleinen Volumen HCl- oder weinsäurehaltigen W. löst. Vf. empfiehlt deshalb die folgende Arbeitsweise. W. wird, wie üblich, durch längeres Erhitzen der Probe auf 60°, freier S durch Extraktion der getrockneten Probe mit CS_2 im Soxhlet bestimmt. Zur *Ermittlung des Gesamtschwefels* wird das Ausgangsmaterial in einem Schälchen zunächst mit konz. HNO_3 oxydiert, die S. auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand nochmals mit rauch. HNO_3 unter einem Uhrglas erhitzt u. wiederum zur Trockne verdampft. Der nun verbleibende Rückstand wird mit h. W. ausgezogen. Falls das Filtrat, trotz Verwendung eines Barytfilters getrübt ist, kann man durch Zusatz von etwas HCl oder Weinsäure die Trübung leicht beseitigen. Aus dem Filtrat wird H_2SO_4 in üblicher Weise durch $BaCl_2$ gefällt.

Die *Best. des Antimons* als Sulfid auf gewogenem Filter ist selbst nach gründlicher Extraktion mit CS_2 nicht sehr zuverlässig, die Best. als schwarzes Trisulfid im Goochtiegel durch Erhitzen im CO_2-Strom erfordert viel Zeit und Vorsicht. Dagegen kann die Best. als glühbeständiges Antimontetroxyd als genau empfohlen werden. Zu diesem Zwecke oxydiert man ca. 0,2 g des mit CS_2 extrahierten Prod. im Porzellantiegel unter einem durchbohrten Uhrglase vorsichtig mit rauch. HNO_3 und behandelt weiter in bekannter Weise. Das so enthaltene Antimontetroxyd enthält noch alle vorhandenen Mineralbestandteile, im vorliegenden Falle Kieselsäure und Calciumsulfat. Da Sb-Verbb. beim Erhitzen mit NH_4Cl völlig flüchtig sind, Calciumsulfat dagegen, wie durch besondere Verss. festgestellt wurde, von NH_4Cl nicht verändert wird, so ergibt sich daraus eine sehr schnelle u. zuverlässige Methode, Sb aus der Differenz und gleichzeitig die Mineralbestandteile direkt zu bestimmen. Da in manchen Produkten ein geringer Teil des Ca nicht als Sulfat, sondern als Antimoniat oder Sulfantimoniat enthalten ist, und diese Salze beim Erhitzen mit NH_4Cl nicht glühbeständiges $CaCl_2$ liefern, so ergibt sich daraus zuweilen eine allerdings nur geringe Abweichung von der direkten Ca-Best.

Zur *direkten Best. der mineralischen Verunreinigungen* dampft man das Ausgangsmaterial oder die von freiem S befreite Substanz in einer Schale auf dem

Wasserbade mit HCl ein, oxydiert den Rückstand mit einigen Tropfen HNO_3, nimmt den oxydierten Rückstand mit HCl und etwas Weinsäure auf, filtriert von der unl. SiO_2 ab, fällt im Filtrate Sb mit H_2S, filtriert wiederum und scheidet Ca oder andere Mineralbestandteile nach bekannten Methoden ab. Zur weiteren Kontrolle für die S-Bestst. empfiehlt es sich, den an Sb gebundenen S direkt zu bestimmen. Dies kann in der Weise geschehen, daß man den extrahierten Goldschwefel in einem geeigneten Destillationsgefäß mit kons. HCl zers., den entwickelten H_2S in ammoniakalischer Ag-Lsg. auffängt u. das ausgeschiedene Ag_2S als metallisches Ag zur Wägung bringt.

Bei der Analyse einiger Goldschwefelsorten wurden die folgenden Werte ermittelt: Feuchtigkeit 0,60—1,03%, freier S 8,00—9,36%, Gesamtschwefel 31,95 bis 33,76%, SiO_2 + $CaSO_4$ 10,24—11,78%, an Ca gebundener S 2,43—2,77%, Sb 50,55 bis 53,74%, an Sb gebundener S 20,16—22,88%. (Gummi-Ztg. Dresden **22**. 388 bis 389. 10/1. Berlin. Chem. Lab. für Handel u. Industrie Dr. Roé. Henriques Nachf.) Alexander.

Nikolaus Popowsky, *Eine Methode zur Bestimmung von kleinsten Mengen Kohlenstoff, insbesondere des Kohlenstoffs der organischen Substanzen im Wasser.* Für diese Best. wird das W. eingeengt und der Kohlenstoff durch Kaliumdichromat und H_2SO_4 zu CO_2 verbrannt; diese wird dann nach dem Wolpertschen Prinzip der CO_2-Best. in der Luft festgestellt. Eine Phenolphthalein enthaltende Na_2CO_3-Lsg. entfärbt sich, sobald durch Einleiten von CO_2 das Na_2CO_3 in Dicarbonat umgewandelt ist. Die Rotfärbung nimmt allmählich ab und ist bei gegebenen Mengen von Na_2CO_3 und Phenolphthalein streng gesetzmäßig, jedoch nicht proportional dem Ab-, bezw. Zunehmen der Chemikalien. Die Intensität der Färbung ist bedingt durch das Gleichgewicht, welches stattfindet einerseits zwischen Säureionen des Indicators, andererseits der Menge der auf das Phenolphthalein einwirkenden NaOH-Ionen. Aus praktischen Gründen wurde eine Na_2CO_3-Lsg. hergestellt, von der 10 ccm 1 mg CO_2 binden können; diese Lsg. wurde mit einer gewissen Menge Phenolphthalein versetzt und die Abnahme der Intensität der Färbung colorimetrisch mittels des Grossschen Polarisationscolorimeters bestimmt. Notwendig ist, daß man vorher das Gesetz der Färbungsintensitätsänderung feststellt. Dieses Gesetz stellt man am einfachsten in einer Kurve dar. Statt des colorimetrischen Verf. kann man auch die Titration mittels CO_2-haltigen W. zur Feststellung der beim Verbrennen des C im W. entwickelten CO_2 anwenden. Die Einzelheiten des Verf. müssen in der Arbeit nachgelesen werden. (Arch. f. Hyg. **65**. 1—16. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.) Proskauer.

J. Stránský, *Über eine Modifikation der Titrationsmethode zur schnellsten Bestimmung von freier Kohlensäure in Mineral- und hauptsächlich in Sauerwässern.* Um ein Entweichen von freier CO_2 zu vermeiden, hat Vf. die Wasserproben mit freier CO_2 unter einer Fl., die leichter als W. ist, genommen, und zwar gibt er Äther vor Bzl., Ölen etc. den Vorzug. Die Wasserprobeentnahme muß so geschehen, daß in den Meßzylinder eine Ätherschicht von 2—3 mm Höhe gegossen wird, und darauf wird die Wasserprobe durch ein haarförmig gezogenes Röhrchen, das unter dem Niveau des Ä. endet, geführt und die genommene Wassermenge sogleich abgezählt. Dann kann man nach Phenolphthaleinzusatz mit $^1/_{10}$-n. KOH titrieren, und zwar muß wieder die Mündung des Bürettenröhrchens, das unter der Ätherschicht endet, haarförmig ausgezogen sein. Vf. hat mit dieser einfachen und sehr schnell ausführbaren Titrationsmethode fast übereinstimmende Resultate mit den gewichtsanalytischen Methoden von Lunge, Classen, Fresenius, Pettenkofer-Trillich u. a. erhalten. (Chem.-Ztg. **32**. 100—1. 29/1.) Volland.

Zelda Kahan, *Quantitative Trennung des Bariums von Strontium.* Von den Trennungsmethoden des Ba von Sr ist die von SKRABAL und NEUSTADL (Ztschr. f. anal. Ch. **44**. 742; C. **1906**. I. 399) angegebene, welche sich auf die Unlöslichkeit des $BaCrO_4$ bei Ggw. von Ammoniumacetat gründet, immerhin noch die beste, obwohl sie nicht immer gleich gute Resultate liefert. Unter der Annahme, daß die Löslichkeit des Bariumchromats abhängig ist von der Zahl der vorhandenen freien $H^{\cdot}$-Ionen, und daß das Ammoniumacetat nur den Zweck hat, die S. zu vermindern, ändert Vf. das SKRABAL-NEUSTADLsche Verf. folgendermaßen ab: Zu einer Mischung von Ba- und Sr-Salzen in etwa 150—200 ccm W. setzt er in der Kälte tropfenweise unter Umrühren neutrale Ammoniumdichromatlsg., bis die Fällung beinahe vollständig ist; dann fügt er Ammoniumacetat hinzu, bis wieder Farblosigkeit eingetreten, und setzt hierauf noch einige Tropfen Chromat hinzu, bis die Fl. eine blaßgelbe Farbe angenommen hat. Nach einigem Stehen (auch über Nacht) wird der Nd. auf einen Goochtiegel abfiltriert, anfangs vier- bis fünfmal mit verd. Ammoniumacetatlsg. dekantiert und schließlich so lange damit ausgewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat nur noch eine geringe Färbung gibt. Der Tiegel wird bei 180° oder auch höher (bis 260°) bis zum konstanten Gewicht getrocknet und nach 1-stdg. Stehen in der Wage gewogen. — Diese Abänderung der Methode gab sehr gute Resultate, die Filtrate vom $BaCrO_4$ waren, spektralanalytisch geprüft, vollständig Ba-frei, nur in den Waschwässern waren Spuren Ba nachzuweisen. (The Analyst **33**. 12—14. Januar. London. Univ. College. Gower Street.) DITTRICH.

Robert Mauzelius, *Über die Bestimmung des Eisenoxyduls in der Gesteinsanalyse.* Die Best. des Eisenoxyduls in der Gesteinsanalyse entbehrt noch immer der nötigen Sicherheit, so weist Vf. darauf hin, daß die Oxydationsstufe des Titans oft (TiO_2 oder Ti_2O_3) nicht bekannt ist. Weiter stellte er fest, daß beim Granit von Upsala das Eisenoxydul während des Pulverisierens abnimmt, so daß unbedingt ein Mineral während dieses Prozesses oxydiert sein muß. Nach Lage der Sache kann hierfür bloß der Biotit u. die Hornblende in Frage kommen, was durch Separatanalysen bestätigt wurde. Zu dem gleichen Resultate führten Verss. mit anderen eisenoxydulhaltigen Mineralien u. Gesteinen, so daß Vf. die Verwendung so groben Pulvers, als irgend angängig ist, u. die Aufschließung mit Fluß- u. Schwefelsäure für die Best. des Eisenoxyduls empfiehlt. (Sveriges geologiska Undersökning, Afhandlingar och uppsatser, Ser. C. Nr. **206**. 11 Seiten. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

H. Cantoni u. M. Rosenstein, *Über die volumetrische Bestimmung des Nickels.* Das *volumetrische Verf. zur Best. des Ni mittels Ferro- und Ferricyankalium* ist nur in Ggw. von Ni allein oder bei Anwesenheit von Erdalkali- u. Alkalisalzen anwendbar. Der Endpunkt der Rk. wird durch Tüpfeln unter Verwendung von $FeCl_3$, bezw. $FeSO_4$ als Indicatoren ermittelt, indem man einen Tropfen der Fl. auf ein mehrfach zusammengefaltetes Stück Filtrierpapier fallen läßt, dieses sodann auseinander faltet und die benetzten Stellen auf der Rückseite prüft. Unterss. über den Einfluß wechselnder Mengen von Essigsäure, Na- und Ammoniumacetat, Na-, K- u. Ammoniumsulfat auf den Verlauf der Best. ergaben folgendes. Zweckmäßig ist es, die Fällung des Ni in sehr schwach essigsaurer Lsg. vorzunehmen und die Titration der Ferro- oder Ferricyanidlsg. unter denselben Bedingungen auszuführen. Das Ferricyankalium ist dem Ferrocyankalium vorzuziehen; der Einfluß der Salz- und Essigsäurelsgg. auf das erstere ist weit geringer, als auf das letztere. Die Einstellung der Ferri- oder Ferrocyankaliumlsg. hat durch eine Nickelsalzlsg. von bekanntem Ni-Gehalt zu erfolgen. Zu diesem Zwecke elektrolysiert man eine kalte

ammoniakalische Nickelsulfatlsg. in Ggw. von etwas Ammoniumsulfat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1168—69. 20/12. 1907. Genf. Lab. f. anal. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ernst Pieszczek, *Prüfung der Mennige.* Im Gegensatze zu SACHER (S. 673) hält Vf. das Abdampfen der HNO_3 nicht für nötig, da $PbSO_4$ als Verfälschung der Mennige infolge seines höheren Handelswertes nicht in Betracht kommt und auch als Verunreinigung höchst selten sein dürfte. Als Reduktionsmittel zieht Vf. das von ihm (Pharmaz. Ztg. 52. 922; C. 1907. II. 2081) empfohlene H_2O_2 vor, da die Einw. des Formaldehyds zu heftig verläuft. (Pharmaz. Ztg. 53. 87—88. 29/1. Halle a. S.) RÜHLE.

J. A. Muller, *Über die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers in seinen Mineralien.* Das Verf. von RUPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3702; C. 1907. I. 69) gibt die besten Resultate, wenn man folgende Verhältnisse — 5 ccm $^1/_1$ n.-Hg-Lsg., 5 ccm 20%ig. KJ-Lsg., 20 ccm 20%ig. NaOH, 20 ccm 35%ig. Formol — anwendet. Nach 20stündigem Stehen dekantiert man die klare Fl., wäscht den Nd. viermal mit je 30 ccm 92—93%ig. A. aus, nach dem ersten und zweiten Auswaschen zur Entfernung von Formaldehydspuren etwas Luft in die Flasche einblasend, und übergießt ihn mit 10 ccm $^1/_{10}$-n.-Jodlsg., d. i. der doppelten Menge der angewandten Hg-Lsg. Man läßt die Fl. so lange unter häufigem Schütteln an einem dunklen Platze stehen, bis sich der Nd. nahezu völlig gel. hat, dekantiert die Jodlsg. und behandelt den noch verbliebenen Rückstand nochmals mit etwas Jod- und KJ-Lsg. In gleicher Weise bringt man die geringe Menge Hg, welche sich event. aus den Waschfil. nach längerem Stehen abgeschieden hat, in Lsg. u. titriert schließlich die vereinigten Jodlsgg. mittels $^1/_{10}$-n.-Thiosulfatlsg. Es empfiehlt sich, beim Auflösen des Hg in der Jodlsg. die Luft in den Flaschen durch CO_2 zu ersetzen.

Eine etwa 1 g Hg enthaltende Menge des pulverisierten Minerals behandelt man bei sehr gelinder Wärme mit Königsw., dunstet nach beendigter Einw. bei 50°, besser noch bei gewöhnlicher Temperatur über KOH zur Trockne, nimmt den Rückstand in h. W. auf, gibt etwa 50 ccm 20%ig. KJ-Lsg. und so lange Sodalsg. hinzu, bis sich kein Nd. mehr bildet, versetzt die M. mit etwas Natronlauge und filtriert. Den Nd. wäscht man mit etwas h. W., erschöpft ihn mit etwas KJ-Lsg. und Natronlauge, die man 7—8 mal auf das Filter zurückgießt und beendigt das Auswaschen mit h. W., derart, daß insgesamt etwa 100 ccm Fl. erhalten werden. In einem aliquoten Teil der Fl. bestimmt man sodann das Hg in der oben angegebenen Weise.

Die Ggw. von Au oder Pt in dem Mineral wirkt auf die Best. störend. In diesem Falle erhitzt man die Substanz im Chlorstrom, fängt die Dämpfe in W. auf, treibt aus der wss. Lsg. das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom aus und bestimmt in ihr das Hg wie oben angegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 1. 1169—73. 20/12 1907.) DÜSTERBEHN.

William Bettel, *Eine neue Farbreaktion für Molybdän.* Vf. beobachtete, daß eine wss. Lsg. von Ammoniummolybdat, die durch NH_3 schwach alkal. war, auf Zusatz von H_2O_2 eine deutlich rotbraune Farbe, wahrscheinlich infolge B. eines Permolybdats, annahm. Reines Ammoniummolybdat liefert mit H_2O_2 nur eine gelbe Färbung, wie bei sauren Molybdänlsgg. Macht man die Lsg. dann durch NH_3 schwach alkal., so tritt die obige Rk. wieder ein. Die Färbung ist sehr wenig beständig und tritt nur in verd. NH_3-Lsgg. auf. Man muß zu untersuchende Lsgg. genügend konzentrieren, gegen Lackmus neutralisieren, dann H_2O_2 hinzugeben und einen Tropfen verd. NH_3. Eine 0,005 : 100 g enthaltende Molybdänlsg. wurde ein-

gedampft bis auf wenige Tropfen, abgekühlt, mit sehr wenig NH_3 und 2 Tropfen 5%ig. H_2O_2 ersetzt. Es ließen sich noch 0,000005 g mit aller Deutlichkeit auf diese Weise nachweisen. Für quantitative Bestst. ist die Rk. nicht geeignet. (Chem. News **97**. 40. 24/1. Johannesberg. Chem. u. Metall. Lab.) MEUSSER.

H. Reynolds, *Die volumetrische Bestimmung von Zinn mit Hilfe von Kaliumdichromat.* Vf. untersucht die zuerst von STRENG angegebene Methode (POGGENDORFFs Ann. **1854**. 57) und empfiehlt folgendes Verf.: In einen Erlenmeyerkolben von 200 mm gibt man 20 ccm kons. HCl u. verschließt mit einem doppelt durchbohrten Kork, der ein bis 1,8 cm auf den Boden reichendes Zuleitungsrohr und ein kürzeres Ableitungsrohr mit 2 mm weitem Auslaß hat. Die letztere Röhre soll noch eine dicht über dem Kork sitzende Öffnung haben, damit das Gas während des Einfüllens des $K_2Cr_2O_7$ entweichen kann. Dann füllt man mit CO_2, das durch Titansulfatlsg. und dann durch wenig H_2SO_4 gegangen ist. Man erhitzt darauf die HCl zum Kochen und läßt im Gasstrom erkalten. Inzwischen wägt man 0,6 bis 1,0 g Zinn oder dessen Legierung in einem Pt-Netzkörbchen ab und bringt es in die S. Ist die Gasentw. vorüber, wird erhitzt und $K_2Cr_2O_7$ durch die kurze Röhre eingeführt mit einer Genauigkeit von 1 ccm. Dann fügt man ein Sulfurierungsprod. des Azobenzols in genügender Menge (3 ccm) als Indicator hinzu, entfernt das Körbchen, indem man es abspült, und titriert mit $K_2Cr_2O_7$, bis Rotfärbung eintritt.

Erhitzt man *Azobenzol* mit kons. H_2SO_4 bis zu beginnender heftiger Rk. und gießt dann in viel W., so erhält man die tiefrote Lsg. des *Indicators*, die durch $SnCl_2$ farblos, durch Alkali ziegelrot fluorescierend wird. (Chem. News **97**. 13. 10/1. Paddington. Techn. Inst.) MEUSSER.

Wilh. Thörner, *Schnell auszuführende direkte Bestimmung des Wassergehaltes in Nahrungs- und Genußmitteln und vielen anderen Stoffen.* Das Verf. gründet sich wie die von ASCHMAN und AREND (Chem.-Ztg. **30**. 953; C. **1906**. II. 1461), sowie von MAROUSSON (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **23**. 58; C. **1906**. I. 289) und von GRAEFE beschriebenen Verf. auf das Abdestillieren und Abmessen des W., nur verwendet Vf. nicht Xylol, sondern Petroleum, Marke Kaiseröl. Vf. beschreibt den von ihm benutzten App. und gibt in einer Tabelle die Ergebnisse vergleichender Verss. zwischen dem Destillier- und dem gewichtsanalytischen Verf. Bei der Unters. von *Futtermitteln*, sowie von Mehl-, Gewürz- und Kakaoproben ergaben sich nach dem Destillationsverf. leicht etwas höhere Wasserwerte (bei den angeführten Beispielen bis 3,9%); vielleicht beruht dies wie bei zuckerhaltigen Prodd. auf einer Zers. unter Abspaltung von W., vielleicht aber halten diese Stoffe die letzten Wasserreste so fest, daß diese bei 100° noch nicht entweichen können. Bei den anderen angeführten Beispielen werden nach beiden Verff. gut übereinstimmende Werte erhalten. Vf. empfiehlt das Destillationsverf., wenn man schnell einen Anhalt über den Wassergehalt einer Ware erlangen will, da ein Vers. in etwa 1 Stunde ausführbar ist, und erwähnt, daß er bei seinem Zentrifugierverf. (Chem.-Ztg. **16**. Nr. 62 [1892]), zur vorläufigen Best. des W. hauptsächlich in Butter und Margarine, zur besseren Abscheidung des W. das schm. Fett mit 10 ccm Petroleum vermischt. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 148—51. 24/1. 1908. [9/11. 1907.] Osnabrück. Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

W. Kelhofer, *Untersuchung und Beurteilung der zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten benutzten Kresolpräparate.* Das von ENGLER (Pharm. Zentralhalle **31**. 449. 649; C. **90**. II. 526) und vom Vf. modifizierte Verf. von RAUPENSTRAUCH (Arch. der Pharm. **229**. 197; C. **91**. II. 135) zur Ermittlung des *Kresolgehaltes* (vgl.

S. 405) erfolgt zweckmäßig in folgender Weise: 100 ccm Kresolpräparat werden aus einem Fraktionierkolben von ca. 300 ccm im Metallbade abdestilliert, bis die Siedetemperatur eben 210° erreicht hat. Das Destillat wird in einem graduierten Zylinder aufgefangen u. das Gesamtvolumen abgelesen. Nach dem Schütteln mit etwas NaCl wird die ölige Kresolschicht ebenfalls abgelesen. Die Differenz vom Gesamtvolumen ergibt den Wassergehalt. Die angegebenen Versuchsbedingungen müssen genau eingehalten werden. Von der Seife werden ca. 5% Phenole zurückgehalten. — Zur Prüfung auf *Kohlenwasserstoffe* werden 10 ccm der destillierten Kresolschicht mit 100 ccm 8%ig. NaOH und 10 ccm PAe. geschüttelt und die Volumenzunahme des letzteren gemessen. Dazu bedient man sich zweckmäßig eines nach den Angaben des Vf. konstruierten Fläschchens mit eingeschliffenem Glasstopfen und zylindrischem Hals. Der untere weitere Teil desselben faßt ca. 108 ccm. Der Hals ist in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt, diese Einteilung umfaßt ca. 12 ccm. Nach dem Schütteln läßt man 24 Stunden stehen und liest dann die untere und obere Grenze der PAe.-Schicht ab. Die um 10 ccm verminderte Differenz der Ablesungen, mit 10 multipliziert, gibt den %-Gehalt von KW.-stoffen an.

Die Prüfung auf *freies Alkali* wird wie folgt ausgeführt: 10 ccm Kresolpräparat werden mit 50 ccm gesättigter NaCl-Lsg. durchgeschüttelt und filtriert. Wird dies Filtrat durch Phenolphthalein oder Kongorot deutlich gerötet, so titriert man 20 ccm davon (entsprechend 2 ccm Substanz) mit $^1/_{10}$-n. S. bis zur schwachen Rosafärbung. Die Anzahl ccm verbrauchter S. mit 0,14 multipliziert gibt annähernd (stets zu niedrig) die Menge an freiem KOH für 100 ccm Kresolpräparat an. — Der Gehalt an *Seife* (*Kaliölseife*) ergibt sich durch Berechnung aus der um das freie Alkali verminderten *Gesamtalkalität*. Diese kann bestimmt werden 1. durch direkte Titration: 5 ccm Kresolpräparat werden mit 30 ccm $^1/_5$-n. H_2SO_4 und W. auf 50 ccm aufgefüllt und geschüttelt. In 20 ccm des klaren Filtrats titriert man den Überschuß an S. (Kongorot oder Methylorange als Indicator) zurück und berechnet die zur Neutralisation des Kresolpräparates verbrauchte S. auf 100 ccm in ccm n. S. 2. Durch Veraschen: 5 ccm werden vorsichtig verkohlt, mit h. W. ausgezogen, die Kohle vollends verbrannt und die wss. filtrierten Auszüge mit Methylorange und $^1/_5$-n. H_2SO_4 titriert. — Durch Subtraktion des Seifengehaltes vom Gewicht des um 5 g verminderten Destillationsrückstandes erhält man den Gehalt des Präparates an *Nebenbestandteilen*. Fällt die Differenz negativ aus, dann ist entweder das Kali mit Fettsäuren von niedrigem Mol.-Gew. verbunden, oder es ist die Seife nicht als Kali-, sondern teilweise oder ganz als Natronseife zugegen.

Vf. stellt folgende Anforderungen an ein Kresolpräparat für oben genannten Zweck: 1. Es muß vollkommen klar und l. in W., A., Ä., Petroleum, Bzn., Bzl., $CHCl_3$ und Glycerin sein, 2. mindestens 50% Kresole vom Kp. 187—210° enthalten, 3. an W. höchstens 20, an KW.-stoffen höchstens 5 Vol.-%, 4. an Seife 25%. — Die für *medizinische* und *veterinäre Zwecke* bestimmten Präparate müssen 1. ebenfalls 50% Kresole enthalten, 2. außerdem auch in CS_2 l. sein u. 3. neutral reagieren. (Schweiz. Wchschr. f. Ch. u. Pharm. **46**. 18—21. 11/1. 1908. [28/9. 1907]. Vortr. vor der Jahresvers. d. Schweiz. Ver. analyt. Chemiker in Schwyz.) HEIDUSCHKA.

C. J. Dickenson Gair, *Die Bestimmung des Naphthalins in Kohlengas und in erschöpftem Eisenoxyd*. Vf. hat das früher (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**. 1279; C. **1906**. I. 598) beschriebene Verf. derart abgeändert, daß es die maßanalytische Best. des Naphthalins gestattet. Zu dem Zwecke wird das Gas, wie früher (l. c.) angegeben, durch Essigsäure (D. 1,044) geleitet und der in dieser nach dem Zusatze von kons. Pikrinsäurelsg. entstandene Nd. von Naphthalinpikrat nach dem Auswaschen mit verd. Pikrinsäurelsg. (nicht schwächer als $^1/_{40}$-n.) und Absaugen in 180 ccm W., dem 10—25 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH zugefügt wurden, 5—10 Minuten gekocht;

hierauf wird $^1/_{20}$-n. Pikrinsäure zugesetzt und mit $^1/_{10}$-n. NaOH zurücktitriert. Als Indicator dient Lackmoid. 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH entspricht 0,0128 g Naphthalin. Das Verf. ist schnell ausführbar und liefert genaue Werte. — Nach einem anderen Verf. löst Vf. den aus Naphthalin und Naphthalinpikrat bestehenden Nd. in 50 bis 100 ccm absol. A., fällt mit kons. Pikrinsäurelsg. (300 ccm) und filtriert den Nd. ab, der nun mit NaOH zers. und wie angegeben titriert wird. Zur Best. von Naphthalin in erschöpftem Eisenoxyd werden 10 g mit 100 ccm 80%ig. A. ausgezogen, filtriert und mit verd. A. nachgewaschen; durch Zusatz von 300 ccm kons. Pikrinsäurelsg. wird das Naphthalin gefällt u. seine Menge wie oben angegeben bestimmt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1263—64. 31/12. [2/12.*] 1907.) RÜHLE.

F. Utz, *Über die Marpmannsche Reaktion zur Unterscheidung von Schleuderhonig und von Honig, der durch Erhitzen gewonnen wurde.* Schleuderhonig wird durch Ausschleudern der Honigwaben bei gewöhnlicher, unter Umständen auch bei höherer, aber nicht über 50° steigenden Temperatur gewonnen. Hat solcher Honig vor dem Verpacken, infolge längeren Stehens, kandiert und wird er, um ihn wieder zu verflüssigen, unvorsichtig erwärmt, so verliert er an Güte und es wird ihm dann teilweise die Bezeichnung als „Schleuderhonig" vorenthalten, sobald darunter nicht nur eine Angabe über die Art der Gewinnung, sondern auch eine Qualitätsbezeichnung verstanden wird. Zur *Ausführung der Marpmannschen Reaktion* (Pharmaz. Ztg. **48**. 1010; C. **1904**. I. 319) empfiehlt Vf. die Verwendung von p-Phenylendiamin wie folgt: 10 ccm der Honiglsg. (1 + 2) werden mit 10 Tropfen einer 2%ig. Lsg. desselben geschüttelt und dann 10 Tropfen 3%ig. H_2O_2 zugesetzt und wieder geschüttelt.

Vf. teilt die Ergebnisse der Unterss. von 249 in- und ausländischen Honigen, die zum Teil auch zu einer früheren Arbeit des Vfs. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 993; C. **1907**. II. 359; vgl. auch S. 480) gedient haben, mittels der MARPMANNschen Rk. mit. Hieraus geht hervor, daß viele als „Schleuderhonig" gelieferte einheimische Honige diese Bezeichnung nicht mehr verdienen; da sie aber nach ihrer Herkunft zumeist mit Sicherheit als unverfälscht und durch Ausschleudern gewonnen anzusehen sind, so werden es nach der Gewinnung infolge Kandierens auf über 50° erhitzte Honige sein. Von ausländischen Honigen entsprechen viele ihrer Bezeichnung als „Schleuderhonig", viele führen sie aber auch mit Unrecht. Ferner geben aber auch viele Kunsthonige die Rk., bei deren Herst. also das Mischen von Zuckerhonig mit Naturhonig nur unter einer 50° nicht übersteigenden Temperatur stattgefunden haben muß. Hiernach müssen aber auch Gemische von erhitztem mit nicht erhitztem Honige die Rk. geben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 21—28. 30/1. 1908. [10/11. 1907.] Würzburg. Chem. Abt. der hyg.-chem. Unters.-Stat.) RÜHLE.

A. Jonscher, *Zum Nachweis von Kirschsaft in Himbeersaft.* Der Nachweis eines Zusatzes von Kirschsaft durch Fällung des verdächtigen Himbeersaftes mit Bleiessig ist nicht einwandfrei, da ohne besondere Gärung der Himbeeren gepreßte und bald danach mit Zucker verkochte reine Säfte mit Bleiessig kein farbloses, sondern auch, wie mit Kirschsaft versetzte, ein blaurotes Filtrat geben. Nur längere Zeit gelagerte, konservierte Himbeersäfte und Himbeersirupe geben mit Bleiessig ein farbloses Filtrat. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 29—30. 30/1. 1908. [14/12. 1907.] Zittau.) RÜHLE.

A. D. Emmett und **H. S. Grindley**, *Die Chemie des Fleisches.* VI. *Weitere Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Folinschen Kreatin- und Kreatininmethode auf Fleisch und Fleischpräparate.* Nachdem in der früheren Mitteilung

(GRINDLEY und WOODS, Journ. of Biol. Chem. 2. 309; C. 1907. I. 911) die *Anwendbarkeit der Folinschen Kreatinmethode auf Fleisch und Fleischpräparate* gezeigt worden war, hat HEHNER (Pharm. Journ. [4] 24. 683 [1907]) die Behauptung aufgestellt, daß die bei Harn zur Anwendung gelangenden 15 ccm 1,2%ig. Pikrinsäurelsg. bei käuflichen Fleischextrakten nicht genügten. HEHNER empfiehlt die Verwendung von insgesamt 25 ccm 1,01%ig. Pikrinsäurelsg. und gleichzeitig eine Beschränkung der Alkalimenge auf ein sehr geringes Maß, weil nach seiner Behauptung ein großer Alkaliüberschuß die Färbung verringert. Weitere Unterss. der Vff. über den Gegenstand führten zu den folgenden Ergebnissen:

Eine Vergrößerung der Pikrinsäuremenge nach HEHNERS Vorschlag verursacht keinen Unterschied bei den Beststt. des sogenannten ursprünglichen Kreatinins, bringt aber einen merkbaren Unterschied hervor, wenn das umgewandelte Kreatin gleichfalls zugegen ist. Die Pikrinsäuremenge (1,2%ige Lsg.) soll für die Beststt. des ursprünglichen Kreatinins 15 ccm bleiben und für Beststt. des entwässerten Kreatinins auf 30 ccm erhöht werden. Bei der Best. des ursprünglichen Kreatinins macht es fast keinen Unterschied, ob eine kleine oder eine große Menge Alkali verwendet wird. Bei Anwendung von 5 ccm werden etwas niedrigere Resultate erhalten als bei 10 oder 15 ccm. Bei umgewandeltem Kreatin geben 10 ccm, die früher angewandte Alkalimenge, bessere Resultate als 5 ccm, und ebenso gute als der große Überschuß von 15 ccm. Diese Tatsachen widersprechen der Angabe HEHNERS, daß eine große Alkalimenge die Farbtiefe verringere, und daß deshalb mit einer kleinen Alkalimenge bessere Resultate erhalten würden. Die für den Prozentgehalt von Fleisch und Fleischextrakten an Kreatinin und Kreatin von den Vff. ermittelten Werte sind praktisch dieselben, die früher für die vereinigten Extraktivstoffe gefunden wurden. Sie betragen 0,45% für ersteres und 1,4—6,5% für letzteres. HEHNER hat den Gesamtgehalt an Kreatinin und Kreatin in Fleischextrakten zu 10—12% angegeben. Die FOLINsche Methode, wenn sie in geeigneter Weise modifiziert wird, ist bei Fleischextrakten und Fleischpräparaten ebensogut anwendbar wie bei Harn. Sie hat in der Hand verschiedener Analytiker gute und übereinstimmende Resultate geliefert. (Journ. of Biol. Chem. 3. 491—516. Nov. 1907. Univ. of Illinois. Lab. of Physiological Chem., Dep. of Animal Husbandry. Sep. von Vff.) ALEXANDER.

P. Soltsien, *I. Bemerkung zur Bellierschen Reaktion.* Führt man die BELLIERsche Rk. in der Weise aus, daß die Mischung gleicher Teile einer k. gesättigten Lsg. von Resorcin in Bzl. u. des betreffenden Öles oder geschmolzenen Fettes mit der gleichen Menge HNO_3, D. 1,4, durchgeschüttelt wird, so tritt bekanntlich bei frischem Öl eine Violettfärbung auf. Angeblich geben nur Samenöle, nicht aber Fruchtfleischöle, wie z. B. Olivenöle, diese Rk. Vf. fand aber, daß rohes *Cocosfett* u. *Palmkernöl*, also Samenöle, diese Rk. nicht gaben, daß sie aber andererseits mit *Palmöl*, also einem Fruchtfleischöl, eintrat. — II. *Bemerkung betreffend Haselnußöl.* In BENEDIKT-ULZER (Analyse der Fette etc., 4. Aufl., 1903, S. 681) findet sich die Jodzahl des *Haselnußöles* auf Grund der Arbeiten vom Vf. (Pharmaz. Ztg. 1893. 480) zu 83,2 angegeben. Spätere Unterss. ergaben, jedenfalls, weil bei den früheren der angewandte Jodüberschuß nicht groß genug war, die höhere Zahl 86,5. — III. *Erhitztes Baumwollsamenöl.* Nach LEWKOWITSCH soll in Anwendung auf erhitztes Baumwollsamenöl die HAUCHECORNEsche Salpetersäurerk. noch erhalten werden, wenn der die HALPHENsche Rk. gebende Stoff des Öles durch Erhitzen bereits zerstört ist. Vf. hat früher (Ztschr. f. öffentl. Ch. 7. 140; C. 1901. I. 1344) zeigen können, daß die HALPHENsche und HAUCHECORNEsche Rk. durch denselben Stoff bedingt zu sein scheinen, und konnte die Angaben von LEWKOWITSCH durchaus nicht bestätigen. Erhitztes Cottonöl gibt allerdings hinterher sogar eine sehr starke

Braunfärbung mit HNO_3 (D. 1,375 oder 1,4). Derartige Färbungen treten jedoch auch mit anderen Ölen ein, wenn diese auf 250° erhitzt waren, z. B. mit *Olivenöl* u. *Haselnußöl*, vielleicht auch mit anderen. Diese Rk. hat also mit der HAUCHECORNEschen nichts gemein, vermutlich jedoch mit der schon früher vom Vf. beobachteten Erscheinung, daß alte und ranzige Öle und Fette gleichfalls Braunfärbungen mit HNO_3 annehmen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 28—29. Febr.)
ROTH-Cöthen.

H. Matthes u. **F. Streitberger**, *Über den Wert der „Silberzahl" für die Beurteilung der Reinheit des Butterfettes.* Vff. haben das Verf. von WIJSMANN und REIJST (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **11**. 267; C. **1906**. I. 1294) zum Nachweise von Cocosfett in Butter nachgeprüft und hierbei in Übereinstimmung mit LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 588; C. **1907**. I. 136), JEAN (Ann. Chim. analyt. appl. **11**. 121; C. **1906**. I. 1716), SVOBODA (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 15; C. **1907**. I. 846) und v. MORGENSTERN u. WOLBRING (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 184; C. **1907**. I. 995) gefunden, daß der „Silberzahl" der Butter nur ein sehr beschränkter Wert zukommt. (Pharm. Zentralhalle **49**. 81—82. 30/1. Jena. Inst. für Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) RÜHLE.

A. G. Breen, *Die Refraktion des Butterfettes und seiner nichtflüchtigen Fettsäuren.* Auch niederländische Butter gibt für die Refraktion der nichtflüchtigen Säuren Werte, die keinesfalls innerhalb engerer Grenzen als die des Butterfettes selbst liegen. Vf. hat absichtlich Butterfette (24 Proben) mit hohen Refraktionen ausgewählt; die hierfür gefundenen Werte schwanken, bei 40° bestimmt, zwischen 44,1 und 46,8 und für die nichtflüchtigen Säuren zwischen 32,6 u. 36,3. Die Refraktionsdifferenz war auch bei diesen Vers. ungefähr konstant. (Vgl. SPRINKMEYER und FÜRSTENBERG, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 213; C. **1907**. II. 1259). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 79—80. 15/1. Deventer. Butterkontrollstat. Gelderland-Overijssel.) RÜHLE.

R. K. Done, *Die Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren.* Vf. erwidert LUDWIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 208; C. **1907**. II. 1259), daß die Annahme, die Refraktion der dänischen Butter schwanke nicht besonders, nicht zutrifft, und daß die von ihm untersuchten Butterproben (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 257; C. **1907**. I. 1212) allerdings nicht Durchschnittsproben dänischer Exportbutter entsprachen, aber rein und unverfälscht gewesen waren. Da selbstverständlich die Refraktometerwerte der Butterfettsäuren innerhalb 30,0 und 32,0 liegen, wenn die für die Butterfette gefundenen Werte selbst nur zwischen 41,0 u. 43,5 schwanken, so konnte die Nachprüfung der Brauchbarkeit des Verf. von LUDWIG und HAUPT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 521; C. **1906**. II. 1878) nur an Butterproben geschehen, deren Refraktometerwerte außerhalb dieser Grenzen lagen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 81—82. 15/1. Kopenhagen.) RÜHLE.

R. K. Done, *Die Caprylsäurebestimmung im Butterfette.* Vf. hat sein Verf. der Best. der „l. Caprylsäurezahl" (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 333; C. **1907**. II. 1452) vereinfacht. Da Caprylsäure swl. in W., dagegen sll. in einer Mischung von Myristine-, Palmitine- u. Ölsäure ist, so gelingt es, nach der Verseifung der Fette und der Zers. der Seifen, durch wiederholtes Ausschütteln der Säuren mit W. von 80° Buttersäure und Capronsäure neben nur einer geringen, bestimmten Menge Caprylsäure auszuschütteln. Wird das Säuregemisch nun wie üblich destilliert, so ist im Destillat nur Caprylsäure oder höchstens noch eine so

geringe Menge Capronsäure, daß diese durch $AgNO_3$ nicht gefällt wird, jene also nach MOHR mit $AgNO_3$ titriert werden kann. Es werden 5 g Butterfett verseift u. die Seife mit 100 ccm W. u. 50 ccm verd. H_2SO_4 versetzt. Die erstarrten, von der wss. Fl. getrennten Fettsäuren werden dann zweimal mit k. W. abgespült u. zweimal mit 150 ccm W. von 80° ausgeschüttelt. Hierauf werden nach Zusatz von 20 g Glycerin, 150 ccm W., 5 g Na_2SO_4 und Bimstein 110 ccm abdestilliert. 100 ccm des neutralisierten Destillates werden mit 40 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$ versetzt u. im Filtrate vom Nd. das überschüssige $AgNO_3$ zurücktitriert. Der Unterschied zwischen der Gesamtmenge der verbrauchten ccm $AgNO_3$ und NaCl, multiplisiert mit 1,1, + 0,4 (Korrektur für Löslichkeit) ergibt die Caprylsäurezahl. Diese ist, wie die Verss. des Vfs. ergaben, sowohl bei reiner als bei mit Cocosfett versetzter Butter höher als die nach dem früheren Verf. gewonnene Zahl u. die Erhöhung der Caprylsäurezahl, die bei Gg. von Cocosfett erfolgt, ist nicht geringer als sie bei Benutzung des ersten Verf. festgestellt werden konnte. Vf. bemerkt, daß vorstehende Mitteilungen als vorläufige zu betrachten seien. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 15. 75—79. 15/1. Kopenhagen.) RÜHLE.

G. Halfpaap, *Über das Verhältnis der Refraktion zur Jodzahl beim Schweinefett und seinen wasserunlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren.* Der Parallelismus zwischen Jodzahl und Refraktion ist ein strenger, sobald die zu einer gewissen Refraktion gehörige Jodzahl ein Mittelwert der Jodzahlen von wenigstens 50 verschiedenen Fettproben gleicher Refraktion ist. Werden zur graphischen Darst. des Verhältnisses die Refraktionen als Abszissen und die zugehörigen Jahresmittelwerte der Jodzahlen als Ordinaten benutzt, so zeigt die Kurve gleichmäßig fallende Tendenz im Jahre 1905/06 innerhalb der Refraktionen + 1,0 bis —0,8 u. im Jahre 1906/07 von 0,6 bis —1,2; außerhalb dieser Grenzen ist der Verlauf der Kurven nicht mehr so gleichmäßig, weil nur eine verhältnismäßig geringe Menge Fettproben mit jenseits dieser Grenzen gelegenen Refraktionswerten vorliegt.

Unter den einzelnen Jodzahlen derselben Refraktion können erhebliche Schwankungen auftreten (bis über 20 Einheiten), meist sind sie aber gering; im Jahre 1905/06 z. B. überschreiten sie im Mittel nicht 5 Einheiten. Da die zu einer gewissen Refraktion gehörigen Mittelwerte der Jodzahlen den höchsten Werten hierfür viel näher liegen als den niedrigsten, so können die großen Unterschiede in den einzelnen Jodzahlen nur durch abnorm niedrige Jodzahlen, oder zu hohe Refraktometerwerte hervorgerufen werden. Die Ursachen hierfür können sein, daß 1. infolge sterischer Behinderung vom Fettmolekül nicht die den ungesättigten C-Bindungen entsprechenden Mengen Jod aufgenommen werden, oder, daß 2. die Refraktion ungewöhnlich in die Höhe getrieben worden ist. Vf. hat nun von verschiedenen Fettproben und von den daraus hergestellten in W. unl. Fettsäuren Refraktion und Jodzahl bestimmt in der Voraussetzung, daß im Fettmolekül etwa vorhandene sterische Behinderungen im Säuremolekül wegfallen. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Differenzen unter den einzelnen, einer gewissen Refraktion angehörigen Jodzahlen bei Fett und den entsprechenden SS. nicht wesentlich voneinander abweichen, sterische Hinderungen für die Jodaufnahme des Fettmoleküls also nicht vorliegen können.

Für die Schwankungen der einzelnen Jodzahlen muß demnach eine Erhöhung der Refraktion die Ursache sein. Eine solche kann infolge des geringen Säuregrades der untersuchten Fette nicht durch einen Gehalt an freien Oxysäuren bedingt sein, sondern entweder durch Polymerisation, bezw. Laktonbildung oder höchstwahrscheinlich durch eine Umlagerung des normalen Ölsäurerestes I. in den der Isoölsäure II; die Bedingungen für eine solche sind beim Ausschmelzen und Reinigen des Schweinefettes als gegeben anzunehmen. Die Isoölsäure enthält

I. $CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH = CH \cdot CH_2C \cdot OH$ (‖ O) II. $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH = CH \cdot C \cdot OH$ (‖ O)

aber zwei direkt aneinander stoßende ungesättigte Gruppen, welche nach BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 878 u. 1153; C. **1907**. I. 1099 u. 1178) eine anormale, erhöhte Refraktion bedingen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 15. 65—72. 15/1. Stettin. Lab. d. K. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

H. Sprinkmeyer, *Zur Prüfung der Margarine auf Sesamöl.* Das hierfür gesetzlich vorgeschriebene Verf. kann bei Verwendung ranzigen Baumwollsamenöls völlig versagen, da solches den die BAUDOUINsche und die SOLTSIENsche Rk. verursachenden Körper (vergl. SOLTSIEN S. 417) ganz oder teilweise unwirksam zu machen vermag. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 20—21. 1/1. Goch. Staatl. chem. Unters.-Anst. f. d. Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

H. Sprinkmeyer, *Zur Halphenschen Reaktion auf Baumwollsamenöl.* Die HALPHENsche Rk. nimmt an Stärke erheblich ab je älter die Öle werden, und tritt bei stark ranzigen Ölen überhaupt nicht mehr ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 19—20. 1/1. Goch. Staatl. chem. Unters.-Amt für die Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

G. Paris, *Milchsäure im Wein.* Milchsäure ist bekanntlich ein n. Bestandteil der Weine. Die zu ihrer Best. angegebenen Methoden von KUNZ (Zt chr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**. 673; C. **1901**. II. 601), sowie von MÖSLINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**. 1120; C. **1902**. I. 231) ergaben bei vergleichenden Unterss. vom Vf. beide keine verläßlichen Resultate. Um die Fehlerquellen aufzufinden, analysierte Vf. in gleicher Weise reines Zinklactat, $Zn(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3H_2O$, von MERCK, sowie Bariumlactat, $Ba(C_3H_5O_3)_2$; die eigentlichen Ursachen der Differenzen beruhen aber auf der Flüchtigkeit der Milchsäure im H_2O-Dampfstrom. Dementsprechend enthalten auch stets die Destillate der Weine, die Branntweine, Milchsäure, doch läßt sich ihre Menge auch nicht nach der offiziellen Methode zur Best. der flüchtigen SS. im Wein genau ermitteln. Dagegen bewährte sich die schon von PARTHEIL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5**. 1049; C. **1903**. I. 98) angegebene Methode, die Milchsäure durch kons. H_2SO_4 in CH_3CHO, H_2O u. CO zu spalten und letzteres zu bestimmen. Vf. beschreibt den von ihm benutzten einfachen App., bestehend aus einem KIPPschen App. zur Erzeugung von CO_2, einer Waschflasche, dem damit verbundenen Destillationskölbchen mit Trichterrohr und einem mit NaOH gefüllten Azotometer. Aus dem gefundenen Volumen des CO berechnet man die Menge Milchsäure. Auch bei Ggw. von Essigsäure lieferte die Methode gute Resultate, ebenso eignet sie sich gut zur Ermittlung der Milchsäure in Weinen aller Art und in Mosten. — In einem Anhang weist Vf. darauf hin, daß die Menge der Milchsäure, die sich beim Altern der Weine bildet, hauptsächlich aus der Äpfelsäure entsteht, die sich infolge Bakterieneinw. in CO_2 und Milchsäure spaltet. Ein SO_2-Zusatz zum Most vor der Gärung in Form von Sulfiten u. dgl. verhindert eine derartige Zers. u. erhält die für die Konservierung der Weine so wichtige Äpfelsäure. Sogen. gekochte Weine sind verhältnismäßig arm an Milchsäure. Die an Äpfelsäure reichen Weine erleiden weniger die Äpfelmilchsäuregärung und nehmen daher auch weniger mit der Zeit an Acidität ab. (Staz. sperim. agrar. ital. **40**. 689—718. 1907. Avellino. Agrikulturchem. Lab. d. R. Scuola Enologica.) ROTH-Cöthen.

J. Gordon Parker, *Vergleich zwischen dem Filterglockenverfahren und dem*

Schüttelverfahren bei verschiedenen Gerbstoffen (vergl. ROSER S. 492). Durch Vers. mit verschiedenen Gerbrohstoffen und Gerbextrakten wird erwiesen, daß das neue Schüttelverf. stets mehr „Nichtgerbstoffe" finden läßt als das alte Filterglockenverfahren; der geringste Unterschied beträgt 0,2% bei einer Probe Sumach, der höchste 5,6% bei einer Probe festen Myrobalanen-Extrakt. Meist halten sich die Unterschiede unter 3,5%. (Collegium **1908**. 26—28. 18/1. [6/12. 1907.] London S.E. HEROLDs Inst., Bermondsey.) RÜHLE.

W. Fahrion, *Über die Bestimmung des Wassers im Degras*. Vf. bemerkt, daß außer den 3 von ALDEN (S. 304) genannten Verff. noch eine Reihe anderer in Gebrauch ist, u. daß das Verf. der Wasserbest. im Pt-Tiegel über kleiner Flamme nicht von PROCTER, sondern vom Vf. selbst stammt (Ztschr. f. angew. Ch. **4**. 174. [1891].) Bei leicht zu erlangender Übung gibt dieses Verf. schnell, auch an verschiedenen Stellen, gut übereinanderstimmende Werte. Da bei längerem Erhitzen auf 105 bis 120° Zers. eintreten, die zu hohe Werte finden lassen, so können nach dem Sandverf. richtigere Werte als nach dem Tiegelverf. nicht erhalten werden. (Collegium **1908**. 21—22. 18/1. [20/12. 1907.].) RÜHLE.

Th. Budde, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid*. Vf. weist von FENDLER und KUHN (S. 490) gegen seine Methode erhobene Einwände zurück. Die *Reinkautschukbest. im Rohkautschuk* kann viel einfacher als nach FENDLER und KUHN in folgender Weise ausgeführt werden: 0,1—0,2 g der gewaschenen, wieder getrockneten und gewalzten Durchschnittsprobe werden mit 50 ccm CCl_4 24 Stdn. lang zum Quellen beiseite gestellt. Alsdann läßt man, ohne vorher zu filtrieren, 6 Stdn. lang 50 ccm der Bromierungsflüssigkeit einwirken, gibt 50 ccm A. hinzu, filtriert nach der Klärung durch ein gewogenes, vorher bei 50—60° getrocknetes Filter, und zwar so, daß möglichst wenig Tetrabromkautschuk aufs Filter gelangt, spült anfangs mit einem Gemisch aus 2 Tln. CCl_4 und 1 Tl. A., dann nur mit A. nach und bestimmt durch Trocknen bei 50—60° und Wägen den geringen Filterrückstand (Gewicht × 0,298 = Reinkautschuk). Im Kolbeninhalt wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und aus diesem durch Multiplikation mit 0,425 der Reinkautschuk berechnet. Beide so erhaltenen Zahlen zusammen geben den Reinkautschuk im untersuchten Rohkautschuk. (Näheres über die Ausführung der maßanalytischen Brombest. siehe S. 175) (Gummi-Ztg., Dresden **22**. 333—34. 27/12. 1907.) ALEXANDER.

J. Boes, *Über die Zusätze bei hygienischen Gummiwaren* (vergl. auch S. 417). Um *Kautschuk* knetbar zu machen, wird das gereinigte Material mit gepulvertem, trocknem, *unterschwefligsaurem Zinkoxyd* zusammengeknetet und die geformten Gegenstände 3—5 Minuten lang auf 120—150° erhitzt. Je nachdem die Mischung mehr elastisch oder hart werden soll, mischt man 1 Tl. Kautschuk mit $^1/_{10}$—$^1/_2$ Tl. seines Gewichtes obigen Zinksalzes; zur Erzielung größerer Härtegrade kann man noch $^1/_{10}$—$^7/_{10}$ des Gewichtes trockene Schlämmkreide oder Ba-Salze zusetzen.

Zur quantitativen Best. wird 1 g der Gummiware in ein geschmolzenes Gemisch von Soda und Salpeter eingetragen, die wieder erkaltete M. mit W. aufgenommen, filtriert, essigsauer gemacht und H_2S eingeleitet. Das abgeschiedene Schwefelzink wird sorgfältig ausgewaschen, in verd. HCl gelöst, als Zinksubcarbonat gefällt und in ZnO übergeführt. Im ZnS-Filtrat wird nach Entfernen des H_2S das Barium als Sulfat durch schwaches Glühen bestimmt. (Apoth.-Ztg. **23**. 90. 1/2.) VOLLAND.

Technische Chemie.

W. Bruns, *Neue Filtervorrichtung (Schraubenfilter).* (Chem.-Ztg. **32**. 137. 8/2. Elberfeld. — C. **1908**. I. 306.) BLOCH.

O. Wentzki, *Über die Anwendung von Natursteinfiltern in der chemischen Praxis.* Verwendet wird ein sehr poröser Sandstein von großer Capillarkraft. Vf. bespricht die Herrichtung der Steine zu gedachtem Zwecke, sowie die Ausführung der Filtration, die sowohl im Großen als auch für den Laboratoriumsbedarf, nicht nur auf W., sondern auch auf SS. und Laugen anwendbar ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 146—48. 24/1.) RÜHLE.

E. Hausbrand, *Dampfverbrauch und Bodenzahl der kontinuierlichen Alkoholdestillierapparate.* Ein mathematischer Ausdruck für das Verhältnis zwischen dem A. im Dampf und in der ursprünglichen Fl. ist bisher noch nicht gefunden. Die brauchbarste Tabelle dafür ist die von SOREL, die der Vf. in etwas erweiterter Form abdruckt. Der Vf. berechnet die zur Verdampfung des in 1 kg Maische enthaltenen A. nötigen theoretisch geringsten Wärmeaufwand, wobei er die Maische als nur aus A. u. W. bestehend annimmt, und der Berechnung den üblichen kontinuierlichen Kolonnenapp. zugrunde legt, den er abbildet. Man kann auf Kosten des Dampfverbrauchs die Zahl der Böden sowohl in der Maisch- als auch in der Spirituskolonne vermindern. Die Rechnung, in die naturgemäß sehr viel Posten eingehen, kann nicht im einzelnen wiedergegeben werden. Einige Beispiele werden durchgerechnet und die dazu nötigen Hilfsgrößen tabellarisch zusammengestellt. Ein praktisches Diagramm erlaubt, die gewünschten Werte direkt abzugreifen. Die Ordinaten sind: Calorien für 1 kg A. im Spiritus, %-Gehalt der Maische und des mit der betreffenden Calorienzahl daraus gewinnbaren Spiritus, Alkoholgehalt des Dampfes und der Fl. auf dem obersten Boden der Kolonne, auf den die vorgewärmte Maische fließt. Die berücksichtigten Grenzen sind: Alkoholprozente im Spiritus 90—95%, in der Maische 7—12%, in der auf jenen Boden fließenden Fl. 7—16%.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Zahl der Böden behandelt, die nötig ist, um unter gegebenen Umständen Verstärkung und Entgeistung zu erlangen. Da man die verstärkende Wrkg. des Kondensators der theoretischen nie gleich machen kann, muß man zwischen dem Einlaufboden und dem Kondensator stets einige Böden (meist 2—4) anbringen, mit deren Hilfe man die aus dem Einlaufboden aufsteigenden Dämpfe auf 70—80% verstärkt. Wieder werden in einem Diagramm Kurvenscharen zusammengestellt, die die Zusammenhänge zwischen folgenden Größen zeigen: Zahl der Böden der Verstärkungskolonne, Alkoholgehalt des Dampfes auf jedem Boden und im Spiritus, wenn für 10 kg A. 5000—10000 Calorien aufgewendet werden. Ebenso wird durch Rechnung der Fortschritt des Alkoholgehaltes von Boden zu Boden der Entgeistungskolonne entwickelt. Die Resultate werden wieder in einem Diagramm zusammengestellt mit den Variablen: Zahl der Böden, Alkoholgehalt der Fl. und des Dampfes auf jedem Boden, wenn für 100 kg Rücklaufwasser 9000—450000 Calorien aufgewendet werden.

Der Vf. gibt zum Schluß tabellarisch das Zahlenmaterial von 5 Verss. (genauer beschrieben in Ztschr. f. Spiritusindustrie **25—30**), aus dem hervorgeht, daß für den Wärmeverbrauch und die erreichte Trennung die Berechnungsart des Vfs. und die mitgeteilten Diagramme mit dem Befund übereinstimmende Werte geben. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 585—91. 15/11. 1907. 617—22. 1/12. 1907. 641—47. 15/12. 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Schmidl, *Die Zweiteilung der Gloverfunktionen.* Im Betrieb des Vf. hat sich der Hartbleiventilator in der Stellung zwischen den beiden Glovern sehr gut bewährt. Die gegen das NIEDENFÜHRsche Intensivsystem vorgebrachten Einwände sind nicht alle gerechtfertigt. Die Fähigkeit des Denitrierglovers, vollständig zu denitrieren, ist im Betrieb des Vf. zur Genüge erbracht. Auch die Konzentrationsfähigkeit des Glovers 1, resp. die Anteilnahme des Glovers 2 an der Säurebildung sind günstiger, als sie NEUMANN (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 474; C. **1906**. I. 1578) angibt. Durch die Teilung der Gloverfunktionen müssen diese keine Einbuße erleiden. Vf. wendet sich dann gegen den PETERSENschen (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1103; C. **1907**. II. 1025) Doppelring von Glover- u. GAY-LUSSACschen Türmen nebst Kammerregulator. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 249—52. 7/2. 1908. [29/11.* 1907.] Memel-Hamburg.) BLOCH.

Adolf Frank, *Über technische Gewinnung von reinem Wasserstoff aus Wassergas.* Vf. berichtet kurz über das in Gemeinschaft mit **N. Caro** und **A. R. Frank** ausgearbeitete Verf. (cf. DRP. Nr. 174 324 u. 177 703; C. **1906**. II. 1090 u. 1743) und empfiehlt dasselbe für die Militärluftschiffahrt [1 Wassergasofen genügt zur täglichen Herst. von 2000 cbm reinen H_2 (Füllung für 3 Militärballons)], sowie besonders für die sog. autogene Schweißung, resp. Selbstlötung der Metalle, namentlich des Eisens. (Vortrag auf der 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden; nach Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 48—49. 18/1. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

Rohland, *Eine Bemerkung über Eisenbeton.* Vf. gibt eine theoretische Erörterung der beim *Rosten* in Betracht kommenden Vorgänge und der Schutzwrkg. des *Zements*, der Wrkg. des Meerwassers als Anmachewasser, des Einflusses anderer Metalle (Zn, Pb, Cu, Sn) vom physikalisch-chemischen Standpunkt. (Stahl u. Eisen **28**. 156—58. 29/1. Stuttgart.) GROSCHUFF.

B. Granigg, *Ein neues Aufbereitungsverfahren: „Der Macquistenprozeß".* Vf. berichtet über ein neues von A. P. S. MACQUISTEN ausgearbeitetes Verf. zur technischen Trennung metallischer Mineralien von Gangart, welches sich auf der Oberflächenspannung von W. und der verschiedenen Fähigkeit der Stoffe, diese Oberflächenspannung zu überwinden, gründet. Das Verf. wird in den Adelaide Reduction Works zu Golconda (Nevada, U. S.) benutzt, um kupferkieshaltige Mineralien aufzubereiten, nachdem andere Verff. (Setzmaschine, Herde, elektromagnetische Aufbereitung) versagten. Das fein zerkleinerte Material, aus dem die spezifisch leichten Teile durch „Spitzkasten" abgeführt, wird durch einen Schraubengang mehrfach auf, bezw. über die Oberfläche des in diesem fließenden W. gehoben. Die Sulfide bleiben auf der Oberfläche des W. liegen, die Gangart sinkt unter. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 15—17. 11/1.) GROSCHUFF.

Josef v. Ehrenwerth, *Über elektrische Eisendarstellung.* Vf. beschreibt in einem zusammenfassenden Vortrag den elektrischen Lichtbogenofen von STASSANO in Turin, den Elektrodenofen von HÉROULT für Roheisen in Canada, für Flußeisen in Remscheid, den Induktionsofen von KJELLIN in Gysinge, die RÖCHLINGsche Modifikation desselben in Völklingen (cf. WEDDING, S. 69; SCHMID, S. 69) und bespricht die in der Technik mit diesen erzielten Erfolge in der Eisendarst. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 1—4. 4/1. u. 21—24. 11/1. 1908. [15/8. 1907.] Leoben.) GROSCHUFF.

J. A. Simpson, *Der Formaldehyd in der Zuckerindustrie.* In den Zuckerrohrsäften beeinträchtigt *Formaldehyd*, schon im Verhältnis 1 : 50000 zugesetzt, die

Entw. von Mikroorganismen und unterdrückt sie bei 1 : 25000, während von Sublimat etwa die dreifache Menge erforderlich ist. In Kulturen des Bacillus von EBERTH und des Staphylococcus piogenes doradus werden durch Formaldehyd 1 : 7500 in $^1/_4$ Stde. alle Keime getötet, durch einen Zusatz von 1 : 30000 zu Bouillonlsgg. die Organismenentwicklung deutlich gehemmt. Wegen dieser starken antiseptischen Wrkgg. ist die Anwendung von Formaldehyd in der Zuckerfabrikation von Vorteil zur Unterdrückung von Mikroorganismen, welche Säure bilden und dadurch Inversion der Saccharose veranlassen. Außerdem wirkt aber ein Zusatz von Formaldehyd zu Zuckersäften auch insofern günstig, als er im Verein mit dem zugegebenen Kalk einen Teil der Eiweiß- und Pektinstoffe niederschlägt und so die Nichtzuckerstoffe der Säfte verringert. Leuconostoc mesenteroides wird durch Formaldehyd leicht getötet. Die in den Zuckerlsgg. gewöhnlich vorhandenen *Bakterien* haften auch dem abgetrennten Zucker noch an, entwickeln sich an der etwas feuchten Oberfläche und veranlassen dadurch einen Saccharoseverlust beim Lagern in den Magazinen. Systematisch mit Formol behandelte Zuckersäfte dagegen geben einen Zucker, dessen Polarisation bei der Aufbewahrung infolge langsam abdunstenden Wassers sogar zunimmt. — Auch zur Desinfektion des Kühlwassers läßt sich Formaldehyd mit Vorteil verwenden; der unangenehme Geruch der Zuckerfabrikabfälle verschwindet beim Gebrauch dieses Antisepticums. Während der Campagne 1906/1907 sind in der Zuckerfabrik „Central Cavadonga" mit Formaldehyd sehr günstige Erfahrungen gemacht worden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 531—43. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

L. Leroy, *Anwendung von Preßluft zum Rühren und zur Krystallisation der Dicksäfte und Mutterlaugen in der Zuckerfabrikation aus Zuckerrohr.* Die auf der *Verwendung von Preßluft* beruhenden Verff. *zum Rühren von Zuckerlsgg.* zwecks Beförderung der *Krystallisation der Saccharose* haben bis jetzt wenig Eingang in die Praxis gefunden, weil sie in ihrer seitherigen Anordnung wenig rationell arbeiteten, und weil die Befürchtung bestand, daß infolge Einw. der Luft auf den Zucker in der unreinen Lsg. Hydrolyse der Saccharose stattfände. Letzteres Bedenken ist nach Versa. des Vf. ungerechtfertigt; es geht im Gegenteil unter dem Einflusse der Luft eine beträchtliche Reinigung vor sich, indem sich auf der Oberfläche der Fl. ein zäher Schaum in reichlicher Menge absetzt. Die nach dem Abschöpfen dieses Schaums hinterbleibende Zuckerlsg. besitzt einen höheren Reinheitsgrad und geringeren Gehalt an reduzierendem Zucker als vor der Behandlung mit Preßluft.

Besonders eignet sich für das Rühren von Zuckerlsgg. mit komprimierter Luft ein von F. DUMOULIN in Brasilien konstruierter *kontinuierlicher Krystallisator mit vervielfachtem Effekt* (Diario Official vom 13. Aug. 1907. Pat. Nr. 5045). Der App. besteht aus einer Batterie von mehreren offenen, hintereinander geschalteten Zylindern, sämtlich mit einer Einrichtung zum Luftdurchpressen versehen. In den ersten fließt der Dicksaft direkt aus den Abdampfgefäßen ein u. wird hier zunächst auf 90—100° erhitzt. Dann wird etwa eine Stunde lang bis zum Beginn der Krystallisation Luft im mäßigen Strome hindurchgepreßt. In diesem Zeitpunkt läßt man die M. in das zweite Gefäß übertreten, wo ebenfalls Luft hindurchgedrückt und gleichzeitig der sich an der Oberfläche absetzende Schaum abgeschöpft wird. Ist der zweite Zylinder voll, so läßt man in den dritten hinüberfließen; mittlerweile ist der erste schon wieder mit neuem Dicksaft beschickt worden, so daß man kontinuierlichen Betrieb erhält. Ein viertes Gefäß endlich dient dazu, die M. auf die zum Abschleudern geeignete Temperatur abkühlen zu lassen. — Der App. liefert ein in Farbe und Korngröße stets gleichmäßiges Prod. und gibt sehr zufriedenstellende Resultate. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 526—31. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

J. F. Hinkley, *Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 596; C. **1907**. II. 1028.) Nach W. E. GARRIGUES (Seifensieder-Ztg, **31**. 1006 u. C. **1906**. II. 731) werden nach einer Vorreinigung mit Al-Sulfat, Filtrieren und einer Konzentrierung der Lauge auf 28—29° Bé., entsprechend 25—40% Glycerin, durch Zusatz von $BaCl_2$ noch vorhandene Seifen gefällt u. durch Zusatz der gerade nötigen Menge H_2SO_4 die Alkaliverbb. der flüchtigen Fettsäuren zersetzt. Nun wird wieder filtriert und auf 34° Bé, entsprechend 80—90% Glycerin konzentriert. Hierbei gehen die noch vorhandenen flüchtigen Fettsäuren in das Kondenswasser über.

Die Rückstände in den Destillierblasen enthalten 40—50% Glycerin, 10—20% Na-Acetat, 5—10% Na-Salze nichtflüchtiger organischer SS., ferner W., NaCl und Sulfat. Sie werden zur Zers. der Alkaliverbb. mit H_2SO_4 gekocht; die beim Abkühlen sich abscheidende teerartige M. wird abgeschöpft, die verbleibende Fl. filtriert und konzentriert, und für sich oder mit anderem Rohglycerin weiter verarbeitet. — Das in geringwertigen Fetten vorkommende *Trimethylenglykol* kann durch Auswaschen der Fette vor der Verseifung entfernt werden. (Seifensieder-Ztg. **35**. 59—60. 22/1.) RÜHLE.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe.* Übersicht über die neuen Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 76—87. Februar.) BLOCH.

Friedrich Nottbrack, *Herstellung haltbarer wässeriger Lösungen von Teerfarbstoffen.* Das Verf. beruht auf einem Zusatz von ca. 5—20% Türkischrotöl. So werden z. B. 20 g 70%ig Türkischrotöl mit 80 g W gewischt und bis zur vollkommen klaren, neutralen Fl. KOH zugegeben. In dieser Mischung lösen sich auf kaltem Wege selbst solche Farbstoffe, die sonst nur h. l. sind. Ferner gelingt es, auch klare, neutrale und haltbare Lsgg. von solchen Farbstoffen herzustellen, die sich gegenseitig ausscheiden, wie z. B. *Metanilgelb* und *Rhodamin*. Man löst jeden Farbstoff für sich in obiger Mischung und vereinigt beide Lsgg. Auf diese Weise erhält man eine völlig klare, neutrale Farblsg. von der gewünschten Nuance. Wie viel Prozent Türkischrotöl der Lsg. zuzusetzen ist, richtet sich nach dem Farbstoffe und der gewünschten Konzentration. (Chem.-Ztg. **32**. 100. 29/1. Bellinghausen.) VOLLAND.

A. Zimmermann, *Koagulationsversuche mit einigen Pflanzensäften.* Da bei der in Deutsch-Ostafrika üblichen Methode der Anzapfung von Manihot Glaziovii die Beschaffung des Koagulationsmittels (Saft von Orangen, den Früchten des Affenbrotbaumes, Essig- oder Carbolsäure) beträchtliche Kosten verursacht, hat Vf. die Koagulationsfähigkeit anderer Pflanzensäfte geprüft, und zwar den Saft der Sisalagaven, den Saft aus den Blättern des Mauritiushanfes, den Saft aus unreifen Früchten von Carica Papaya und den Saft aus Stengeln und Blättern von Costus afer. Die Verss. verliefen bei allen untersuchten Pflanzensäften negativ. (Der Pflanzer **3**. 274—75. 21/10. 1907. Biologisch-landwirtschaftl. Inst. Amani, Deutsch-Ostafrika.) ALEXANDER.

Clayton Beadle u. **Henry P. Stevens**, *Vulkanisationsversuche mit Plantagenkautschuk.* 3. Mitteilung. (Vgl. Chem. News **96**. 37. 187; C. **1907**. II. 1665.) Vff. beabsichtigen durch Verss. mit Hard cure Para u Plantagen-(Block)-kautschuk Beziehungen ausfindig zu machen zwischen den D.D. vulkanisierter (aber unbeschwerter) Kautschukproben und den bei Darst. vorhandenen Vulkanisationsbedingungen. Die Proben waren meist mit 6, zum Teil aber auch mit 5 und 8% Schwefel vulkanisiert. Aus der großen Anzahl der ausgeführten D.D.-Bestst. lassen

sich keine allgemeinen Regeln ableiten. Meist fällt die D. nicht unter 0,94 u. steigt selten bis auf 0,96, außer bei Proben, die übervulkanisiert u. mehrere Monate aufbewahrt worden sind. Im letsteren Falle sind die D.D. bei mit 6% S vulkanisierten Proben höher als 0,96 und steigen sogar bis auf 0,98.

Bei *Vulkanisationsverss. mit Ceylon-Biskuitkautschuk* wurden für die Reißfestigkeit Werte ermittelt, die im Durchschnitt sich nicht von den früher bei Hard cure Para gefundenen unterscheiden, aber die bei Block-Plantagenkautschuk erzielten Werte nicht erreichen. (Chem. News **96**. 235—36. 15/11. 1907.) ALEXANDER.

Philip Schidrowitz und **Frederick Kaye**, *Bemerkung über den Einfluß des Formaldehyds auf die Eigenschaften des Latex von Funtumia elastica.* Vff. geben einige physikalische Konstanten von Kautschuk, der aus bei Ggw. von Formaldehyd koaguliertem Funtumia Latex (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1152) gewonnen wurde. Der Wassergehalt des zu Platten gleicher Dicke verarbeiteten Koagulums war 23,4%, der Gehalt an Harz der wasserfreien Substanz: 8,76%. Es scheint somit beim Koagulieren in Ggw. von Formaldehyd der Harzgehalt erhöht zu werden, da derselbe beim Koagulieren mittels anderer geeigneter Stoffe höchstens 6,5—7,5% beträgt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1264—65. 31/12. [2/12*.] 1907.) RÜHLE.

Schwefelkohlenstoffgehalt *im Leuchtgas bei Vertikalofenbetrieb.* Das in Vertikalöfen dargestellte Leuchtgas aus derselben Kohlensorte zeigt eine andere Zus. im Hinblick auf seinen Cyan-, Ammoniak- u. Naphthalingehalt als das in Horizontal- oder Cozeöfen hergestellte; insbesondere ist der CS_2-Gehalt wesentlich geringer. Der Grund für diese willkommene Erscheinung ist wohl in der wesentlich geringeren Überhitzung des Gases beim Vertikalofenbetrieb, also wenig günstigeren Bedingungen für die Bildung des CS_2, zu suchen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 83—84. 1/2. Lab. der Imperial Contin. Gas Assoc. u. der Deutschen Kontinental-Gas-Ges.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12e. Nr. 191548 vom 5/10. 1906. [13/12. 1907].

Kuratorium der Georg und Franziska Speyerschen Studienstiftung, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Säureabkömmlingen der p-Aminophenylarsinsäure.* Dem unter dem Namen *Atoxyl* Verwendung findenden Arsenderivat liegt die Konstitution einer *p-Aminophenylarsinsäure* zugrunde. Es wurde gefunden, daß sich in die Aminogruppe nach bekannten Methoden leicht Säurereste einführen lassen (vgl. EHRLICH und BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3292; C. **1907**. II. 898). Solche Acidylderivate können z. B. erhalten werden: 1. durch Erhitzen von scharf getrocknetem Atoxyl mit wasserfreien SS., eventuell unter Zusatz von Kondensationsmitteln (z. B. der wasserfreien Alkalisalze der betreffenden SS.); 2. durch Erhitzen des scharf getrockneten Atoxyls mit Säureanhydriden; 3. durch Behandeln mit Säurehaloiden für sich oder in Ggw. von Salzsäure bindenden Mitteln, z. B. Pyridin, Natronlauge etc.; 4. durch Erhitzen mit Säureestern. — Es können sowohl aliphatische, wie aromatische Säurederivate sowohl einwertiger, wie mehrwertiger SS. verwendet werden. Auch die Chloride der Kohlensäure, besonders Chlorkohlensäureäther und Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, können verwendet werden, wobei dann die als Säureabkömmlinge aufzufassenden Urethane, bezw. Harnstoffe entstehen. Auch anorganische Säurechloride und organische Sulfochloride u. dgl. sind zu verwenden.

Die so erhaltenen Verbb. unterscheiden sich vom Atoxyl durch ihre erheblich geringere Basizität. Dementsprechend werden sie im Gegensatz zum Atoxyl aus ihren Lsgg. in kons. SS. durch W. gefällt und aus den Lsgg. ihrer Alkalisalze auch durch einen Überschuß von S. abgeschieden, während die freie Arsanilsäure schon durch einen geringen Überschuß von Salzsäure wieder in Lsg. gebracht wird. Die Säurederivate des Atoxyls zeigen in reinem Zustande die Farbenrkk., welche beim Atoxyl durch die Anwesenheit einer freien Aminogruppe bedingt sind, nicht mehr. So zeigt die frisch bereitete Lsg. auf Zusatz einer Salzsäurelsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd nicht mehr die B. des aus Atoxyl entstehenden intensiv gelb gefärbten Kondensationsprod. Ebenso bleibt bei Zusatz von 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure nach Zusatz von etwas Soda jeder Farbenumschlag aus, während Atoxyl mit dieser Verb. eine intensive Blutorangefärbung zeigt, die auf der B. eines in Alkali l., in S. wl. Naphthochinonderivats beruhen dürfte. Durch Kochen mit kons. Salzsäure, 30%ig. Schwefelsäure oder kons. Alkalien werden sämtliche Säurederivate gespalten. Durch den Eintritt der Säurereste wird die Verb. in ihrer Giftigkeit erheblich beeinflußt. Bestimmte Säureradikale, z. B. Phenoxyessigsäure, erhöhen die Toxizität, während andere, z. B. der Phthalsäurerest, sie beträchtlich herabmindern. Bei Verss. an kleinen Tieren hat sich gezeigt, daß die Verbb. gegenüber Trypanosomeninfektionen heilkräftiger wirken als das Ausgangsmaterial selbst. Es sollen daher diese Verbb. für therapeutische Zwecke Verwendung finden.

Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Formylarsanilsäure* (aus Atoxyl und Ameisensäure), feine Nädelchen, ll. in Methylalkohol und h. W., unl. in Ä.; durch kalte, wss. Salzsäure spaltbar. — *Acetylarsanilsäure* (aus Atoxyl und Eg. oder Essigsäureanhydrid), Blättchen, ll. in Sodalsg., swl. in verd. Salzsäure. — *Phthalylarsanilsäure* (aus Atoxyl, Natronlauge und Phthalylchlorid), $C_{14}H_{12}O_6NAs$. — *Butyrylarsanilsäure* (aus p-Aminophenylarsinsäure, Pyridin u. n-Butyrylchlorid oder aus Atoxyl u. Buttersäureanhydrid) in Ä. unl. — *Chloracetylarsanilsäure* aus p-Aminophenylarsinsäure u. Chloracetylchlorid. — *Benzoylarsanilsäure* aus Atoxyl, Natronlauge und Benzoylchlorid. — *Malonylarsanilsäure* aus p-Aminophenylarsanilsäure und Malonsäureäthylester; in Ä. unl. — *Harnstoff* der p-Aminophenylarsinsäure aus Atoxyl und Phosgen.

Kl. 12o. Nr. 191549 vom 9/11. 1906. [29/11. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von 6-Aminodiacetyl-2,4-diamino-1-phenol.* Wird *Diacetyl-2,4-diaminophenol* mit überschüssiger salpetriger Säure behandelt, so entsteht ein Nitroderivat nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(NH\cdot COCH_3)_2 + 3HNO_2 = \underset{(NH\cdot COCH_3)_2}{C_6H_2NO_2} + 2NO + 2H_2O.$$

Diacetyl-2,4-diaminophenol erhält man aus Triacetyldiaminophenol, oder indem eine wss. Lsg. von *2,4-Diaminophenol* mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid versetzt wird, wobei sich die Diacetylverb. nach kurzer Zeit als wl., farbloser Nd. ausscheidet, *Nitrodiacetyldiaminophenol*, $C_6H_2(OH)^1(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2^{2,4}(NO_2)^6$, bildet gelbe Nädelchen, F. 215°; in A. ll., in Ä. und Bzl. wl. Bei der Reduktion, z. B. mit Zinkstaub und Schwefelsäure, entsteht *6-Aminodiacetyl-2,4-Diaminophenol*, farblose Nädelchen, F. 205°; in W. zll., in A. sll.; färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Chlorhydrat ist sll., das Sulfat swl. in W. Die Diazoverb. ist swl. in W. und liefert wertvolle Azoderivate mit dem charakteristischen Verhalten der Orthoaminophenolderivate.

Kl. 12o. Nr. 192035 vom 16/9. 1906. [28/11. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurehalogenalkyl-*

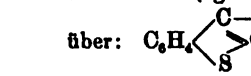
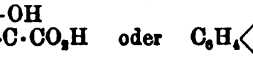
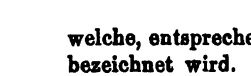
estern durch Umsetzung der Salze von Carbonsäuren mit Dihalogeniden. Das Verf. zur Darst. von Halogenestern der allgemeinen Formel Halogen·$(CH_2)_x$·O·CO·R beruht auf der Wechselwrkg. von Salzen von Carbonsäuren der allgemeinen Formel (HO)CO·R mit Dihalogenderivaten der allgemeinen Formel Halogen·$(CH_2)_x$·Halogen. In diesen Formeln bedeutet x eine beliebige Zahl und R einen substituierten oder nichtsubstituierten Kohlenwasserstoffrest. Wesentlich für das Gelingen des Verf. ist, daß man ohne Lösungsmittel unter Ausschluß von W. bei Temperaturen über 100° die Rk. dergestalt vor sich gehen läßt, daß die Dihalogenverbb. im Überschuß sind. Arbeitet man mit einem Lösungsmittel, so geht die Rk. viel schlechter als ohne Lösungsmittel. Enthält das Lösungsmittel W., oder wendet man die Komponenten in nicht trockenem Zustande an, so tritt eine mehr oder minder weitgehende Verseifung ein. — *Brom-γ-propylbenzoylester*, $Br·CH_2·CH_2·CH_2·O·CO·C_6H_5$, aus *Trimethylenbromid* u. Natriumbenzoat bei 170—180°, ist ein farbloses Öl, Kp_6. 147 bis 149°; in A., Ä., Bzl. und Chlf. ll., in W. unl. — *Brom-ε-amylbenzoylester*, $Br·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·O·CO·C_6H_5$, aus *Pentamethylenbromid* und Natriumbenzoat bei 180°, ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, Kp_5. 185—187°. — *Brom-ε-amyl-p-nitrobenzoylester*, $Br·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·O·CO·C_6H_4·NO_2$(p), aus *Dibrompentan* und p-nitrobenzoesaurem Natrium bei 150°, krystallisiert aus PAe. in schwach grüngelblich gefärbten Nadeln, F. 45—46°; unl. in W., ll. in A., Ä. u. PAe. — *Brom-ε-amylsalicylsäureester*, $Br·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·O·CO·C_6H_4(OH)$(o), aus *Dibrompentan* und Natriumsalicylat bei 150—160°, ist ein Öl, Kp_3. 193°, unl. in W., l. in A., Ä. — *Brom-ε-amylanissäureester*, $Br·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·O·CO·C_6H_4(OCH_3)$(p), aus *Dibrompentan* und anissaurem Natrium, Kp_3. 215—217°; in W. unl., in A. ll.

Kl. 12e. Nr. 192036 vom 29/3. 1907. [28/11. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus Santelöl oder Santalol.* Es wurde gefunden, daß das *Santelöl*, bezw. *Santalol* durch Behandlung mit konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure leicht und in fast quantitativer Ausbeute in ein festes geschmackloses und schwach aromatisch riechendes Prod. übergeführt werden kann. Läßt man unter Kühlen mit Eis und Rühren Santelöl oder Santalol in Schwefelsäure einfließen, so entsteht unter Freiwerden von etwas schwefligen S. eine tiefrote Lsg. Wird diese auf Eis gegossen, so scheidet sich eine weiche, flockige, schwach rötlich gefärbte M. aus, die durch Filtration, leichter durch Aufnehmen mit Ä. oder einem ähnlichen Lösungsmittel von dem sauren W. getrennt wird und beim Verjagen des Lösungsmittels zunächst als gelblicher Firnis zurückbleibt. Beim Trocknen, am besten im Vakuum, erstarrt dieser bald und läßt sich alsdann zu einem gelblichen Pulver zerreiben. Das Prod. soll in der Therapie Verwendung finden.

Kl. 12e. Nr. 192075 vom 9/5. 1905. [11/11. 1907].

Kalle & Co, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure (Thioindoxylcarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit 3-Oxy-(1)-thionaphthen (Thioindoxyl).* Durch Einw. von Chloressigsäure auf *Thiosalicylsäure*, $C_6H_4<^{COOH}_{SH}$, entsteht die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*, $C_6H_4<^{COOH}_{S·CH_2·COOH}$. Sie ist in k. W. wl., in h. W. etwas leichter l. und krystallisiert aus der Lsg. in gelblichweißen Kryställchen, F. 213°. In A. und Aceton ist die neue Verb. ll., in Bzl. u. Lg. schwieriger l. Durch Abspaltung von 1 Mol. W., z. B. in der Alkalischmelze, geht die Phenylthioglykol-o-carbonsäure in ein wasserärmeres Prod., die *3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure* oder *Thioindoxyl-*

carbonsäure (vgl. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1060; C. **1906**. I. 1498), über:  oder  . Diese S. spaltet leicht Kohlensäure ab u. geht in die Verb.:  , bezw. über, welche, entsprechend obiger Nomenklatur, als *3 Oxy-(1)-thionaphthen* oder *Thioindoxyl* bezeichnet wird.

Die 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure ist in k. W. l., in Alkalien ll. unter B. der Alkalisalze; die Salze sind aussalzbar, SS. fällen aus ihnen die Carbonsäure wieder aus. Sowohl die freie S., als auch ihre Salze färben sich an der Luft ganz allmählich u. nehmen eine rosa bis rote Farbe an. Kocht man eine wss. Suspension der S. auf, so wird Kohlensäure abgespalten, was namentlich bei Mitwirkung von SS. sehr leicht vor sich geht. Aber auch beim Erhitzen für sich spaltet die 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure Kohlensäure ab u. bildet das 3-Oxy-(1)-thionaphthen. Aus diesem Grunde entsteht das 3-Oxy-(1)-thionaphthen in gewissen Mengen als Nebenprod. auch schon bei der Darst. der Carbonsäure. Kocht man die 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure mit W. auf u. leitet durch die kochende M. einen Dampfstrom, so entweicht unter Kohlensäureabspaltung das flüchtige *3-Oxy-(1)-thionaphthen* in farblosen Öltröpfchen, welches beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt, einen naphtholähnlichen Geruch besitzt u. sich an der Luft allmählich rot färbt.

Die Phenylthioglykol-o-carbonsäure kann durch ihre Ester ersetzt werden, die entweder durch Esterifizieren des Glycins oder durch Einw. von Chloressigsäure, bezw. Chloressigsäureester auf die Ester der Thiosalicylsäure gewonnen werden können; anstatt W. kann A. als Verdünnungsmittel angewendet werden, oder die Kondensation auch durch Einw. von Natriumalkoholat oder alkoh. Natron auf die Ester der Phenylthioglykolcarbonsäure vollzogen werden.

In gleicher Weise verläuft die Rk. bei Verwendung von Sulfosäuren der Thioglykol-o-carbonsäure, wie sie beispielsweise aus den Sulfoanthranilsäuren durch Einw. von Thioglykolsäure auf die entsprechenden Diazoverbb. erhalten werden können. Der hieraus entstehende Farbstoff ist wasserlöslich.

Kl. 12p. Nr. 191855 vom 11/7. 1906. [15/11. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthroxansäure.* Bei der Reduktion von o-nitromandelsauren Salzen mit der für die Nitrosostufe berechneten Menge fein verteilter Metalle, z. B. Zinkstaub, Eisenpulver oder Aluminiumpulver, bei Ggw. von W. u. Chlorammonium erhält man einen Körper von bis jetzt unbekannter Konstitution, der aus der Lösung beim längeren Stehen mit SS. eine in Krystallen sich abscheidende, in W. mäßig l. S. liefert, die bei 130—135° unscharf schm. u. bei höherer Temperatur, etwa 140°, sich unter Abspaltung von Kohlensäure u. teilweiser B. von *Isatin* zersetzt. Die neue S. hat scheinbar die Zus. einer *Nitrosomandelsäure*, ist jedoch mit dieser nicht identisch. Bei Behandlung der wss. Lsg. dieser S. mit überschüssigem Alkali wird die anfangs schwach gefärbte Lsg. tief dunkelviolett und bei längerem Stehen — rasch in der Wärme — wieder hellgelb. Die so erhaltene Lsg. enthält dann die *Anthroxansäure*, welche sich auf Zusatz von SS. in weißen Nädelchen abscheidet. Sie stimmt in ihren sämtlichen Eigenschaften mit der bekannten, aus *o-Nitrosomandelsäurenitril* dargestellten Anthroxansäure überein; durch Reduktion kann sie in *Isatin* übergeführt werden. Die Nitrosomandelsäure kann nicht wie ihr Nitril durch Einw. von kons. Salzsäure oder Natronlauge in Anthroxansäure übergeführt

werden; sie gibt aber mit kons. Salzsäure eine Verb., die bei noch nachfolgender Einw. von Alkalien Anthroxansäure liefert.

Kl. 78c. Nr. 193213 vom 24/5. 1906. [28/12. 1907].

Christian Emil Bichel, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines plastischen, zur Füllung von Geschossen, Minen, Torpedos u. dgl. geeigneten Sprengstoffes.* Um einen bröckelig plastischen, sich bequem einbringen u. ohne Hohlräume feststampfen lassenden Sprengstoff aus dem gegen Stoß u. Schlag unempfindlichen *Trinitrotoluol* zu erhalten, werden demselben nun feste, fl. oder in Lsg. gebrachte *Harze* allein für sich oder unter Zusatz von fl. *Dinitrotoluol* beigemengt. Auch kann man den Zumischkörpern oder dem Gemisch aus diesen und Trinitrotoluol *Kollodiumwolle* beimischen.

Kl. 80b. Nr. 192632 vom 27/3. 1906. [2/12. 1907].

Hermann Raffel, Thomas Thomassen Sabroe u. **Marius Christian Harding**, Kopenhagen, *Verfahren, Ätzkalk für das Löschen vorzubereiten.* Um das Löschen von *Ätzkalk* zu beschleunigen, wird der pulverförmige Ätzkalk nunmehr zu Briketts, Tafeln o. dgl. gepreßt; auch kann man demselben noch alkalische Stoffe, z. B. Alkalicarbonat, zusetzen.

Kl. 85a. Nr. 191287 vom 1/4. 1906. [9/11. 1907].

Desenisz & Jacobi, Akt.-Ges., Hamburg-Borgfelde, *Verfahren zur Enteisenung von Wasser, bei welchem durch Ansaugen von Luft dem Wasser während seines Durchganges durch das Filter Luft im Überschuß beigemengt wird.* Dieses Verf. wird in der Weise ausgeführt, daß das eisenhaltige, in bestimmter Menge dem Filter zugeführte W. durch eine Pumpe aus dem Filter gesaugt wird, welche die zugeführte Wassermenge nicht beeinflußt, und deren Hubvolumen größer ist als die dem Filter während jedes Hubes zugeführte Wassermenge; dabei wird durch eine in bekannter Weise vor dem Filter liegende Öffnung Luft im Betrage des Unterschiedes beider Mengen durch das Filter gesaugt.

Kl. 85b. Nr. 192467 vom 5/8. 1906. [13/12. 1907].

L. & C. Steinmüller, Gummersbach, Rhld., *Vorrichtung zur selbsttätigen Feststellung und Regulierung des Chemikalienzusatzes.* Die selbsttätige Regulierung des Chemikalienzusatzes entsprechend der sich ändernden chemischen Zus. des W., erfolgt in der Weise, daß durch die Widerstandsänderungen eines in einen elektrischen Stromkreis eingeschalteten und von durch Proben des Speisewassers hindurchgegangenem Licht verschieden bestrahlten *Selenwiderstandes* ein in diesem Stromkreis liegendes Solenoid verschieden erregt und dadurch der Antriebsmechanismus für die Zuleitungsorgane der Chemikalien in geeigneter Weise gesteuert wird (vgl. Pat. 192439, S. 694.)

Kl. 85b. Nr. 192468 vom 19/9. 1906. [13/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192467 vom 5/8. 1906; vgl. vorstehend.)

L. & C. Steinmüller, Gummersbach, Rheinl., *Vorrichtung zur selbsttätigen Feststellung und Regulierung des Chemikalienzusatzes.* Die Vorrichtung des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß die Schwankungen im *Selenstromkreis* nicht mehr den Verstellmechanismus direkt beeinflussen, sondern erst einen zweiten elektrischen Stromkreis, durch den erst der Schaltmechanismus betätigt wird.

Kl. 85c. Nr. 191078 vom 25/1. 1905. [15/11. 1907].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Ver-*

fahren zur Entgiftung von Cyan- neben Rhodanverbindungen enthaltenden Abwässern oder Lösungen von entsprechender Verdünnung. Um die Abwässer von Ammoniakfabriken, Gasfabriken und Kokereien zu entgiften und gleichzeitig *Cyanwasserstoff* und *Cyanide* zu gewinnen, werden diese Wässer oder ähnliche Fll. in saurer Lsg. unter Zusatz von oxydierenden Substanzen mit *Luft* behandelt.

Kl. 89i. Nr. 193113 vom 17/1. 1906. [24/12. 1907].

Gøsta Ekstrøm, Limhamn, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Traubenzucker oder Äthylalkohol aus zellulosehaltigen Stoffen.* Um die Ausbeute an Traubenzucker bei dem bekannten Verzuckern der Cellulose zu erhöhen, wird diese nun erst durch Behandeln mit konz. Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck in *Acidcellulose* übergeführt, welche nach ihrer Abscheidung durch Verdünnen mit W. u. Trennung von der S. nun erst durch Kochen mit verd. Mineralsäure unter einem etwas höheren Druck als dem der Atmosphäre in Traubenzucker umgewandelt wird. Die Acidcellulose ist unl. in W. u. bildet wasserlösliche Natriumsalze; durch Kochen bei gewöhnlichem Luftdruck geht nur ein sehr geringer Teil in Traubenzucker über. Dagegen geht beim Kochen der ausgeschiedenen Acidcellulose mit verd. SS. bei höherem Druck die ganze Acidcellulose in Traubenzucker über.

Bibliographie.

Barral, E, Precis d'Analyse Chimique Biologique générale. Paris 1908. 8. 420 pg. av. 155 figures. Mark 5.

Chancrin, E., Chimie générale appliquée à l'agriculture. Paris 1907. 12. XV et 261 pg. av. figures. Mark 2.

Finck, E, Précis d'Analyse chimique. 2. édition. Partie II: Analyse quantitative. Paris 1907. 8. 384 pg. av. 32 figures. cart. Mark 4.
L'ouvrage complet, 2 parties, 1906—1907. av. fig. Mark 7.

Fribourg, C., L'Analyse chimique en Sucreries et Raffineries de Cannes et de Betteraves. Paris 1907. gr. in-8. 398 pg. av. 51 figures. Mark 12,50.

Grotewold, C., Die Zuckerindustrie. Ihr Rohmaterial, ihre Technik und volkswirtschaftliche Bedeutung. Stuttgart 1907. 8. 176 SS. mit 43 Figg. Mark 2.

Henry, E., Préservation des Bois contre la pourriture par le sol, les Champignons et les insectes. Recherches sur la valeur comparative de divers antiseptiques. Paris 1907. gr.-in 8. 96 pg. av. 10 planches. Mark 3,50.

Heermann, P., Färbereichemische Untersuchungen. Anleitung zur Untersuchung und Bewertung der wichtigsten Färberei-, Bleicherei-, Druckerei- und Appreturmaterialien. 2., erweiterte u. umgearbeitete Auflage. Berlin 1907. 8. XII u. 344 SS. mit 3 Tafeln und 5 Figg. Leinenband. Mark 9.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp u. J. Troeger.** Für 1900. Heft 9. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 1857—2022 und 33—81. Mark 12.
Jahrg. 1900, jetzt vollständig, 3101 SS. Mark 92.

Imhoff, K., Die biologische Abwasserreinigung in Deutschland. Dresden 1907. 8. 157 SS. mit 36 Figg. Mark 4.

Schluß der Redaktion: den 10. Februar 1908.

Goppelsroeder, F. 760.
Goupil 752.
Granigg, B. 776.
Granström, E. 747.
Grignard, V. 734.
Grindley, H. S. 769.
Griner, G. 712.
Guertler, W. 712.
Guignard, L. 746.
Guttmann, A. 711.
Guye, Ph.-A. 703.
Halfpaap, G. 772.
Hansen, E. Ch. 751.
Harding, M. Ch. 783.
Haslam, H. C. 740.
Hausbrand, E. 775.
Herz, W. 699. 711.
Hinkley, J. F. 778.
Hinrichsen, F. W. 702.
Holmberg, B. 713.
Hüfner, G. 739.
Hylkema, H. B. 754.
Jacobsohn, F. 763.
Jerusalem, E. 740.
Jessup, A. C. 699.
Jessup, A. E. 699.
Jolkowsky, 718.
de Jong, A. W. K. 746.
Jonscher, A. 769.
Jungfleisch, E. 716.
Kaden, K. 753.
Kahan, Z. 765.
Kailan, A. 730. 731.
Kalle & Co. 781. 782.
Kaye, F. 779.
Kelhofer, W. 767.
Kelvin, Lord 699.
Kempf, R. 704.
Klupathy, E. 703.
Kohl, E. 699.
Kondakow, J. 733.
de Kruyff, E. 746. 752.
Krížižan, R. 755.
Kuratorium der Georg u. Franziska Speyerschen Studienstiftung 779.
Lebedew, A. 707.
Léger, E. 739.
Leroy, L. 777.
Levites, S. 700.
Lewkowitsch, J. 741.
Linck, G. 708.
Lombroso, U. 749.
Lucas, K. 747.
Malclès, L. 701.
Marchetti, G. 739.
Matthes, H. 771.
Mauzelius, R. 765.
Meerwein, H. 732.
Merck, E. 780.
Meyer, H. 728. 736. 738.
Mezger, O. 756.
Michelson, W. A. 698.
Mikusch, H. 709.
Moll van Charante, J. 728.
Moody, S. E. 711.
Moussu 752.
Müller, F. 747.
Muller, J. A. 766.
Muller, P. Th. 701.
Nottbrack, F. 778.
Ohmann, O. 698.
Osborne, R. W. 727.
Panzer, Th. 757.
Paris, G. 773.
Parker, J. G. 773.
Pastureau, J. 756.
Patterson, T. S. 703.
Phelps, I. K. 727.
Phelps, M. A. 727.
Pieszczek, E. 766.
Pils, F. 759.
Popowsky, N. 764.
Pouget, I. 761.
Power, F. B. 734.
Quibell, O. 759.
Raffel, H. 783.
Rasch, E. 702.
Rath, J. 717.
Rebenstorff, H. 704. 761.
Redgrove, H. St. 713.
Reverdin, F. 778.
Reychler, A. 714. 716.
Reynolds, H. 767.
Riedel, J. D. 781.
Rohland 776.
Rosenstein, M. 765.
Rosenthaler, L. 746.
Rothberger, C. J. 751.
Runge, C. 708.
Sabroe, Th. Th. 783.
Sachs, O. 754.
Salway, A. H. 734.
Schade, H. 751.
Schidrowitz, Ph. 779.
Schmidl, H. 776.
Schoorl, N. 761.
Schrötter, H. 727.
Schwalbe, C. G. 719.
Simpson, J. A. 776.
Sjollema, B. 762.
Smith, A. 707. 708.
Soddy, F. 702.
Soltsien, P. 770.
Sonn, A. 740.
Spence, D. 742. 744.
Spiro, K. 749.
Sprinkmeyer, H. 773.
Stadler, P. 746.
Steinmüller, L. & C. 783.
Stevens, H. P. 778.
Stieldorf, P. 721.
Stoklasa, J. 746.
Storz, L. 710.
Stránský, J. 764.
Streitberger, F. 771.
Süchting, H. 760.
Svoboda, H. 759.
Täubel, A. 697.
Thörner, W. 767.
Urbain, G. 712.
Uts, F. 769.
Vaillant, Ch. 758.
Vandevelde, A. J. J. 748. 750.
Van Ekenstein, W. A. 719.
de Waele, H. 748.
Wefers-Bettink, H. 756.
Weinland, R. F. 710.
Wentski, O. 775.
Wetzel, G. 748.
Wiechowski, W. 749.
Winterberg, H. 750.
Wyroubow, G. 709. 712.
Zimmermann, A. 778.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

18. Februar 1908.

8k. C. 15572. **Flüssigkeiten**, Verwendung von hoch viskosen —, welche durch Erhitzen von Glycerin infolge Wasserabspaltung entstehen. Dr. Conrad Claeßen, Berlin. 8/4. 1907.

12i. A. 13759. **Sauerstoff und Wasserstoff**, Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von — durch Elektrolyse. Dr. Gottfried Aigner, Zürich. 12/11. 1906.

12i. H. 41607. **Alkalipersilicat**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Max Hase, Berlin. 4/9. 1907.

12i. R. 24555. **Amalgame**, Auswaschvorrichtung für — unter Verwendung von Rieselflächen. Johan Jacob Rink, Kopenhagen. 27/4. 1906.

12o. B. 44015. **2.3-Diketodihydro(1)thionaphten**, Verfahren zur Darstellung von —, seinen Homologen u. Derivaten dieser Verbindungen. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 4./9. 1906.

12o. B. 44558. **2.3-Diketodihydro (1) thionaphtene**, Verfahren zur Darstellung von — oder von Verbindungen, die bei der Spaltung 2.3-Diketodihydro(1)thionaphtene liefern. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7/11. 1906.

12o. C. 15806. **Polyglycerine**, Verfahren zur Darstellung von — aus Glycerin. Dr. C. Claeßen. Berlin. 24/6. 1907.

Klasse:

12o. S. 24503. **Säureamide**. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Chlorats mit —. Dr. Nathan Sulzberger, New-York. 28/4. 1907.

21e. A. 13584. **Elektrizitätszähler**, Elektrolytischer —, der auf der Elektrolyse eines Quecksilbersalzes beruht. Dr. Richard Abegg, Breslau, The Reason Manufacturing Company Ltd. u. Henry Stafford Hatfield, Brighton, Engl. 28/8. 1906.

22e. B. 48063. **Küpenfarbstoffe**. Verfahren zur Darstellung bromhaltiger —; Zus. z. Anm. B. 46241. Basler Chemische Fabrik, Basel. 28/10. 1907.

22f. W. 27665. **Russ**, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von — durch Dissociation von Gasen. Gottfried Wegelin, Kalscheuren b. Cöln. 30/4. 1907.

29b. S. 24071. **Viscoselösungen**, Verfahren zum Anreichern und Reifmachen von —. Société Française de la Viscose, Paris. 31/1. 1907.

30h. K. 34622. **Bakterienleiber**, Verfahren zur Gewinnung einer fettartigen Substanz aus —; Zus. z. Pat. 193883. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 1/5. 1907.

30h. S. 24573. **Mikroorganismen**, Verfahren zur Herstellung von abgetöteten chemisch wenig veränderten — in trockener Form. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin. 30/4. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von **Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1** (Fernsprecher Amt VI 2819) und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15849) zu richten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162

Grossh. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abteilung für Chemie, einschließlich Elektrochemie u. Pharmazie. Beginn der Vorlesungen des Sommersemesters am 22. April 1908. Aufnahmen vom 16. April an. Programme gegen Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken. **Das Rektorat.** [239]

Zu kaufen wird gesucht:
Chemisches Zentralblatt Jahrgang 1890—1896.
Offerten unter **L. D. 1164** an **Rudolf Mosse, Leipzig.** [237]

Ein tüchtiger Chemiker,

der eine vielseitige Praxis in der Glühstrumpffabrikation, besonders Preßgas, aufzuweisen hat, wird für Petersburg gesucht. Referenzen und Bedingungen sind zu richten: **An die Central-Annoncen-Expedition L. u. E. Metzl & Co., St. Petersburg, Morskaja 11, sub „Chemiker“,** (Rußland). [238]

Natriumperb rat

Wer liefert oder st t es fabrikmässig her
Abnahme größerer Po
Offerten sub. **A. E. 174.** Rudolf Mosse, Magdeburg. [236

Institut Dr. Schellenberg, Marburg a. Lahn.

Seit 20 Jahren erfolgreichste Vorbereitung auf alle Schulprüfungen, besonders auf **Prima-** und **Maturitätsexamen** neben gleichzeitigem Studium an hiesiger Universität. Große Zeitersparnis. Ganz individueller Unterricht. Herrliche gesunde Berglage neben dem Schlosse. [240

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 ℳ.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

CHEMICAL LABORATORY

Nr. 9. 8. 785—912.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1. 4. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. [illegible] HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. R[illegible] in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. [illegible]LLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Schaumann (H.), Schutzgehäuse für Präzisionssäulenwagen 785.

Leiser (H.), Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen 785.

Blackman (Ph.), App. zur Best. von Mol.-Geww. 785. — Best. von Dampfdichten 785.

Hirschson (F.), Elektr. Pyrometer 785.

Ives (F. E.), Farbfiltercolorimeter 785.

von Keller (F. H.), Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe 786.

Sidersky, Polarisationsapp. 786.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kurbatow (W.), Atomistische Hypothese 786.

Laby (T. H.), Gewichtsänderungen bei chem. Umsetzungen 786.

Büchner (E. H.), Falsche Gleichgewichte 787.

Lundén (H.), Hydrolyse der Salze schwacher SS. und Basen 787.

Denham (H. G.), Elektrometr. Best. der Hydrolyse von Salzen 788.

Springfeldt (B.), Elektrochemie 789.

Prud'homme (M.), Halbelektrolyte 790.

Dumanski (A.), Leitfähigkeit der Elektrolyte in wss. Lgg. von Gelatine 790.

Broniewski (W.), Elektrischer Widerstand und Ausdehnung der Metalle 790.

Müller (F.), Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagspannung bei Induktorentladungen 791.

Légrády (E.), Moserstrahlen 791.

Werner (A.), Photograph. Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen 792.

Trautz (M.), Homogene photochem. Systeme 792.

Kayser (H.), Geschichtete Struktur der Bogenflamme 792.

Henry (Ch.), Spektrophotometrie, Viscosimetrie und elektr. Ladung der Lgg. 792.

Teletow (I.), Vergleich der Zers. des H_2O_2 an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse 793.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162

Grossh. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abteilung für Chemie, einschließlich **Elektrochemie u. Pharmazie.** Beginn der Vorlesungen des Sommersemesters am 22. April 1908. Aufnahmen vom 16. April an. Programme gegen Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken. **Das Rektorat.** (239)

Zu kaufen wird gesucht:
Chemisches Zentralblatt Jahrgang 1890—1896.
Offerten unter **L. D. 1164** an **Rudolf Mosse, Leipzig.** [237]

Ein tüchtiger Chemiker,

der eine vielseitige Praxis in der Glühstrumpffabrikation, besonders Preßgas, aufzuweisen hat, wird für Petersburg gesucht. Referenzen und Bedingungen sind zu richten: **An die Central-Annoncen-Expedition L. u. E. Metzl & Co., St. Petersburg, Morskaja 11, sub „Chemiker“,** (Rußland). [238]

Natriumperb rat

Wer liefert oder st. t es fabrikmässig her

Abnahme größerer Po

Offerten sub. **A. E. 174.** Rudolf Mosse, Magdeburg. [236

Institut Dr. Schellenberg, Marburg a. Lahn.

Seit 20 Jahren erfolgreichste Vorbereitung auf alle Schulprüfungen, besonders auf **Prima-** und **Maturitätsexamen** neben gleichzeitigem Studium an hiesiger Universität. Große Zeitersparnis. Ganz individueller Unterricht. Herrliche gesunde Berglage neben dem Schlosse. [240

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 ℳ.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

CHEMICAL LABORATORY

Nr. 9.
S. 785—912.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
4. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **I. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. A. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. R[illegible] in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. [illegible]LLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Schaumann (H.), Schutzgehäuse für Präzisionssäulenwagen 785.

Leiser (H.), Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen 785.

Blackman (Ph.), App. zur Best. von Mol.-Gew. 785. — Best. von Dampfdichten 785.

Hirschson (F.), Elektr. Pyrometer 785.

Ives (F. E.), Farbfiltercolorimeter 785.

von Keller (F. H.), Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe 786.

Sidersky, Polarisationsapp. 786.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kurbatow (W.), Atomistische Hypothese 786.

Laby (T. H.), Gewichtsänderungen bei chem. Umsetzungen 786.

Büchner (E. H.), Falsche Gleichgewichte 787.

Lundén (H.), Hydrolyse der Salze schwacher SS. und Basen 787.

Denham (H. G.), Elektrometr. Best. der Hydrolyse von Salzen 788.

Springfeldt (B.), Elektrochemie 789.

Prud'homme (M.), Halbelektrolyte 790.

Dumanski (A.), Leitfähigkeit der Elektrolyte in wss. Lsgg. von Gelatine 790.

Broniewski (W.), Elektrischer Widerstand und Ausdehnung der Metalle 790.

Müller (F.), Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagspannung bei Induktorentladungen 791.

Légrády (E.), Moserstrahlen 791.

Werner (A.), Photograph. Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen 792.

Trautz (M.), Homogene photochem. Systeme 792.

Kayser (H.), Geschichtete Struktur der Bogenflamme 792.

Henry (Ch.), Spektrophotometrie, Viscosimetrie und elektr. Ladung der Lgg. 792.

Teletow (I.), Vergleich der Zers. des H_2O_2 an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse 793.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162

Grossh. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abteilung für Chemie, einschließlich Elektrochemie u. Pharmazie. Beginn der Vorlesungen des Sommersemesters am 22. April 1908. Aufnahmen vom 16. April an. Programme gegen Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken. **Das Rektorat.** (239)

Zu kaufen wird gesucht:
Chemisches Zentralblatt Jahrgang 1890—1896.
Offerten unter **L. D. 1164** an **Rudolf Mosse, Leipzig.** [237]

Ein tüchtiger Chemiker,

der eine vielseitige Praxis in der Glühstrumpffabrikation, besonders Preßgas, aufzuweisen hat, wird für Petersburg gesucht. Referenzen und Bedingungen sind zu richten: **An die Central-Annoncen-Expedition L. u. E. Metzl & Co., St. Petersburg, Morskaja 11, sub „Chemiker“,** (Rußland). [238]

Natriumperb rat

Wer liefert oder st t es fabrikmässig her

Abnahme größerer Po

Offerten sub. **A. E. 174. Rudolf Mosse, Magdeburg.** [236

Institut Dr. Schellenberg, Marburg a. Lahn.

Seit 20 Jahren erfolgreichste Vorbereitung auf alle Schulprüfungen, besonders auf **Prima-** und **Maturitätsexamen** neben gleichzeitigem Studium an hiesiger Universität. Große Zeitersparnis. Ganz individueller Unterricht. Herrliche gesunde Berglage neben dem Schlosse. [240

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 ℳ.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Henne, Berlin

CHEMICAL LABORATORY

Nr. 9.
S. 785—912.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
4. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. [illegible] HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. R[illegible] in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. [illegible]LLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Schaumann (H.), Schutzgehäuse für Präzisionssäulenwagen 785.

Leiser (H.), Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen 785.

Blackman (Ph.), App. zur Best. von Mol.-Gew. 785. — Best. von Dampfdichten 785.

Hirschson (F.), Elektr. Pyrometer 785.

Ives (F. E.), Farbfilterocolorimeter 785.

von Keller (F. H.), Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe 786.

Sidersky, Polarisationsapp. 786.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kurbatow (W.), Atomistische Hypothese 786.

Laby (T. H.), Gewichtsänderungen bei chem. Umsetzungen 786.

Büchner (E. H.), Falsche Gleichgewichte 787.

Lundén (H.), Hydrolyse der Salze schwacher SS. und Basen 787.

Denham (H. G.), Elektrometr. Best. der Hydrolyse von Salzen 788.

Springfeldt (B.), Elektrochemie 789.

Prud'homme (M.), Halbelektrolyte 790.

Dumanski (A.), Leitfähigkeit der Elektrolyte in wss. Lgg. von Gelatine 790.

Broniewski (W.), Elektrischer Widerstand und Ausdehnung der Metalle 790.

Müller (F.), Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagspannung bei Induktorentladungen 791.

Légrády (E.), Moserstrahlen 791.

Werner (A.), Photograph. Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen 792.

Trautz (M.), Homogene photochem. Systeme 792.

Kayser (H.), Geschichtete Struktur der Bogenflamme 792.

Henry (Ch.), Spektrophotometrie, Viscosimetrie und elektr. Ladung der Lgg. 792.

Teletow (I.), Vergleich der Zers. des H_2O_2 an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse 793.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

Grossh. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abteilung für Chemie, einschließlich Elektrochemie u. Pharmazie. Beginn der Vorlesungen des Sommersemesters am 22. April 1908. Aufnahmen vom 16. April an. Programme gegen Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken. **Das Rektorat.** (239)

Zu kaufen wird gesucht:
Chemisches Zentralblatt Jahrgang 1890—1896.
Offerten unter **L. D. 1164** an **Rudolf Mosse, Leipzig.** [237]

Ein tüchtiger Chemiker,

der eine vielseitige Praxis in der Glühstrumpffabrikation, besonders Preßgas, aufzuweisen hat, wird für Petersburg gesucht. Referenzen und Bedingungen sind zu richten: **An die Central-Annoncen-Expedition L. u. E. Metzl & Co., St. Petersburg, Morskaja 11, sub „Chemiker“,** (Rußland). [238]

Natriumperb at

Wer liefert oder st t. es fabrikmässig her

Abnahme größerer Po

Offerten sub. **A. E. 174.. Rudolf Mosse, Magdeburg.** [236

Institut Dr. Schellenberg, Marburg a. Lahn.

Seit 20 Jahren erfolgreichste Vorbereitung auf alle Schulprüfungen, besonders auf **Prima-** und **Maturitätsexamen** neben gleichzeitigem Studium an hiesiger Universität. Große Zeitersparnis. Ganz individueller Unterricht. Herrliche gesunde Berglage neben dem Schlosse. [240]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 ℳ.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

CHEMICAL LABORATORY

Nr. 9. 1908. Bd. 1.
S. 785—912. 4. März.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**
Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. [illegible] HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. R[illegible] in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. [illegible]LLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Schaumann (H.), Schutzgehäuse für Präzisionssäulenwagen 785.
Leiser (H.), Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen 785.
Blackman (Ph.), App. zur Best. von Mol.-Geww. 785. — Best. von Dampfdichten 785.
Hirschson (F.), Elektr. Pyrometer 785.
Ives (F. E.), Farbfiltercolorimeter 785.
von Keller (F. H.), Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe 786.
Sidersky, Polarisationsapp. 786.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kurbatow (W.), Atomistische Hypothese 786.
Laby (T. H.), Gewichtsänderungen bei chem. Umsetzungen 786.
Büchner (E. H.), Falsche Gleichgewichte 787.
Lundén (H.), Hydrolyse der Salze schwacher SS. und Basen 787.
Denham (H. G.), Elektrometr. Best. der Hydrolyse von Salzen 788.
Springfeldt (B.), Elektrochemie 789.
Prud'homme (M.), Halbelektrolyte 790.
Dumanski (A.), Leitfähigkeit der Elektrolyte in wss. Lsgg. von Gelatine 790.
Broniewski (W.), Elektrischer Widerstand und Ausdehnung der Metalle 790.
Müller (F.), Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagspannung bei Induktorentladungen 791.
Légrády (E.), Moserstrahlen 791.
Werner (A.), Photograph. Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen 792.
Trautz (M.), Homogene photochem. Systeme 792.
Kayser (H.), Geschichtete Struktur der Bogenflamme 792.
Henry (Ch.), Spektrophotometrie, Viscosimetrie und elektr. Ladung der Lsgg. 792.
Teletow (I.), Vergleich der Zers. des H_2O_2 an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse 793.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

Grossh. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abteilung für Chemie, einschließlich Elektrochemie u. Pharmazie. Beginn der Vorlesungen des Sommersemesters am 22. April 1908. Aufnahmen vom 16. April an. Programme gegen Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken. **Das Rektorat.** (239)

Zu kaufen wird gesucht:
Chemisches Zentralblatt Jahrgang 1890—1896.
Offerten unter **L. D. 1164** an **Rudolf Mosse, Leipzig.** [237]

Ein tüchtiger Chemiker,
der eine vielseitige Praxis in der Glühstrumpffabrikation, besonders Preßgas, aufzuweisen hat, wird für Petersburg gesucht. Referenzen und Bedingungen sind zu richten: **An die Central-Annoncen-Expedition L. u. E. Metzl & Co., St. Petersburg, Morskaja 11, sub „Chemiker“,** (Rußland). [238]

Natriumperb rat
Wer liefert oder st t es fabrikmässig her
Abnahme größerer Po
Offerten sub. **A. E. 174.. Rudolf Mosse, Magdeburg.** [236]

Institut Dr. Schellenberg, Marburg a. Lahn.

Seit 20 Jahren erfolgreichste Vorbereitung auf alle Schulprüfungen, besonders auf **Prima-** und **Maturitätsexamen** neben gleichzeitigem Studium an hiesiger Universität. Große Zeitersparnis. Ganz individueller Unterricht. Herrliche gesunde Berglage neben dem Schlosse. [240]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 ℳ.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

CHEMICAL LABORATORY

Nr. 9.
S. 785—912.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
4. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **I. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. [illegible] HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. R[illegible] in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. [illegible]LLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Schaumann (H.), Schutzgehäuse für Präzisionssäulenwagen 785.

Leiser (H.), Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen 785.

Blackman (Ph.), App. zur Best. von Mol.-Geww. 785. — Best. von Dampfdichten 785.

Hirschson (F.), Elektr. Pyrometer 785.

Ives (F. E.), Farbfiltercolorimeter 785.

von Keller (F. H.), Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe 786.

Sidersky, Polarisationsapp. 786.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kurbatow (W.), Atomistische Hypothese 786.

Laby (T. H.), Gewichtsänderungen bei chem. Umsetzungen 786.

Büchner (E. H.), Falsche Gleichgewichte 787.

Lundén (H.), Hydrolyse der Salze schwacher SS. und Basen 787.

Denham (H. G.), Elektrometr. Best. der Hydrolyse von Salzen 788.

Springfeldt (B.), Elektrochemie 789.

Prud'homme (M.), Halbelektrolyte 790.

Dumanski (A.), Leitfähigkeit der Elektrolyte in wss. Lagg. von Gelatine 790.

Broniewski (W.), Elektrischer Widerstand und Ausdehnung der Metalle 790.

Müller (F.), Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagspannung bei Induktorentladungen 791.

Légrády (E.), Moserstrahlen 791.

Werner (A.), Photograph. Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen 792.

Trautz (M.), Homogene photochem. Systeme 792.

Kayser (H.), Geschichtete Struktur der Bogenflamme 792.

Henry (Ch.), Spektrophotometrie, Viscosimetrie und elektr. Ladung der Lagg. 792.

Teletow (I.), Vergleich der Zers. des H_2O_2 an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse 793.

Lüdtke (H.), Farbengalvanoskop 794.
von Hagen (D.), Demonstration der Beziehungen zwischen Volumen, Druck u. Temperatur der Gase 794.
Meyer (G.), Nachw. der durch den elektr. Funken in Luft gebildeten HNO_3 794.

Anorganische Chemie.

Pellini (G.) u. Pegoraro (L.), Fluorwasserstoffsäure 794.
Tafel (J.), Reduktion von Hydroxylamin an Kupferkathoden 794.
Stock (A.), Phosphor 794.
Colson (A.), Umwandlungen der Auflösungen des gelben P in roten 795.
Dukelski (M.), Gleichgewichte in wss. Lgg. von Boraten 795. — Basische Oxychloride des Hg 798.
Barker (Th. V.), Jodate und Perjodate der Alkalimetalle und des Ammoniums 795.
Matignon (C.), Aluminiumcarbid 796.
James (C.), Bromate der seltenen Erden 796.
Becquerel (J.), Veränderungen der Absorptionsstreifen der Salze des Didyms und des Erbiums in einem magnet. Feld 796.
Hofmann (K. A.) u. Burger (O.), Neo-Erbium 796.
Bellucci (I.) u. Carnevali (F.), Molekulargröße der Ferronitrosulfüre 797.
Zubkowskaja (W.), Systeme: Zinksulfat, Ammoniak und W. 797.
Szilard (B.), Heterogene kolloide Hydroxyde des Uranyls etc. 797.
Pellini (G.), Quecksilberperoxyd 798.
Gaudechon (H.), Thermochem. Daten für Chlorderivate der Millonschen Base 798.
Ditte (A.), Sulfide und Doppelsulfide 799.
Kohlschütter (V.), Reduktion von Silberoxyd durch H und kolloid. Ag. 804.
Guillet (L.), Manganschmelze 805.
Sahmen (R.), Legierungen des Cu mit Co etc. 805.
Voss (G.), Legierungen: Nickel-Zinn etc. 806.

Organische Chemie.

Tiffeneau (M.), Intermediäre Prodd. und Strukturen 808.
Clarke (L.), Methyldinormalpropylmethan 808.
Krassuski (K.) u. Duda (L.), Einw. von Ammoniak auf Hexylenchlorhydrin u. -oxyd und Tetramethyläthylenchlorhydrin u. -oxyd 809.
Tschelinzew (W.), Einfluß der Radikale auf den Charakter der komplementären Valenzen des O 811. — Isomerie unter den Oxoniumverbb. 811.
Diels (O.) u. Linn (K.), Cholesterin 811.
Hoering (P.), Alkylglykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen 812.
Hofmann (K. A.) u. Bugge (G.), Platinblau 812.
Curtius (T.), Darapsky (A.) u. Bockmühl (A.), Einw. von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester 813.
Curtius (T.), Darapsky (A.) u. Müller (E.), Nitrosodiglykolamidsäureester u. -Hydrazid 814.
Bauer (R.), Oxalsäureimidchloride 814.
Favrel (G.), Einw. der Diazochloride auf die α- oder γ-Bromacetessigester 815.
Bergell (P.) u. Feigl (J.), Verbb. von Aminosäuren und Ammoniak 815.
Peratoner (A.) u. Azzarello (E.), Einw. der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf Cyan 816.
Tamburello (A.) u. Milazzo (A.), Einw. der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf Halogenverbb. von Cyan 816.
Peratoner (A.) u. Palazzo (F. C.), Einw. der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf Blausäure 816.
Hofmann (K. A.) u. Kirmreuther (H.), Einw. von alkal. Quecksilbercyanid auf Halogenäthylen und -acetylen 817.
Hofmann (K. A.) und Wagner (H.), Reaktionsfähigkeit des Quecksilbercyanids 817.
Blanc (G.), 2,2-Dimethyl- und 2-Isopropylcyclopropancarbonsäure 818.
Demjanow (N.) u. Dojarenko (M.), Einw. der salpetrigen S. auf Pentamethylendiamin 818. — Umwandlungen des Cyclobutanols 819.
Demjanow (N.), Ringerweiterung bei den cycl. Aminen mit der Seitenkette CH_2NH_2. Alkohol aus dem Amin $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2}$ 818. — Umwandlung des Tetramethylen- in den Trimethylenring 819.
Demjanow (N.) u. Fortunatow (K.), Trimethylencarbinol 818.
Nastjukow (A.), Kondensation der aromat KW-Stoffe mit Cellulose und Glucose 820.
Stoermer (R.), Friderici (E.) u. Altgelt (H.), Entalkylierung von Phenoläthern 821.
Nierenstein (M.) u. Webster (T. A.), Fernwirkung der Carboxylgruppe 822.
Jackson (C. L.) u. Flint (H. A.), Tribrommethoxy - o - benzochinonmonomethylhemiacetal 822.
Schorygin (P.), Kondensation von Hydrochinon mit Benzaldehyd u. Formaldehyd 823.
Nierenstein (M.), Tannin 824.
Hessler (J. C.), Phenylmalonsäurenitril 825.
Heller (G.) u. Sourlis (A.), Reduktionsstufe der Nitrogruppe 826.
Puxeddu (E.), Kondensation der Aminooxysäuren mit Aldehyden d. aromat. Reihe 827.
Tiffeneau (M.), Molekulare Umlagerung bei den o-Azosäuren 828. — Phenylumlagerungen bei den aromat. Jodhydrinen und Glykolen 828. 830.
Fourneau (E.) u. Tiffeneau (M.), Einw. der Organomagnesiumverbb. auf die Äthylenoxyde 830.
Michael (A.) u. Smith (H. D.), Addition von Halogenen an Zimtsäure etc. 831.
Schroeter (G.) u. Buchholz (O.), β-Alkylzimtsäuren 832.
Stoermer (R.) u. Friderici (E.), Stereoisomere β-Arylzimtsäuren 833.

Mascarelli (L.) u. Pestalozza (U.), Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromat. Verbb. und den entsprechenden hexahydrierten Verbb. 836.
Semmler (F. W.) u. Bartelt (K.), Santen C_9H_{14} 836.
Hilditch (T. P.), Ungesättigter Charakter und opt. Aktivität. Menthyl- und Bornyl ester der β-Phenylpropionsäure, Zimtsäure und Phenylpropiolsäure 837.
Clarke (R. W. L.), Lapworth (A.) u. Wechsler (E.), Kondensation von Ketonen, welche die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:$ enthalten, mit Estern 839.
Tingle (J. B.) u. Williams (L. F.), Einw. von sekundären Aminen auf Campheroxalsäure 840.
Miller (A. W.), Dest. von Corianderöl 842.
Schmidlin (J.), Triphenylmethyl 842.
Schmidlin (J.) u. Hodgson (H. H.), Isomere organ. Magnesiumverbb. 843. — Triphenylessigsäure und Tritolylessigsäure 844.
Schmidlin (J.) u. v. Escher (R.), Hexahydrotriphenylcarbinol 846.
Biltz (H.), Einw. der Methylharnstoffe auf Benzil 846.
Dannerth (F.), Einw. von Phosphoroxychlorid auf 1,8-Naphthylaminsulfosäure 848.
Daufresne, Fluorenreihe; spontane B. eines Ozonids 849.
Wedekind (E.), Bromierung d. Santonins 850.
Sundwik (E. E.), Psyllasäure 851.
Michaelis (A.), Stiegler (A.) u. Willert (W.), 3-Pyrazolone 851.
Michaelis (A.) und Willert (W.), 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon u. seine 1-Nitroverb. 856.
Purvis (J. E.) u. Foster (W. H.), Absorptionsspektren von Collidin und Nonochlorcollidin 858.
Colombano (A.), Solanin aus Samen und Blüten von Solanum tuberosum 858.
Gnehm (R.) u. Schindler (A.), Tetraäthylthionin 858.
Gnehm (R.) u. Schönholzer (A.), Alkylierte Benzylaniline 860.
Fischer (O.) u. Schindler (E.), Beziehung der Azine zu den Chinoxalinen 862.
Fischer (O.) u. Straus (H.), α,β-Naphthazine 863.
Halliburton und Hopkins, Nomenklatur der Eiweißkörper 864.
Osborne (Th. B.) u. Clapp (S. H.), Zersetzungsprod. des Gliadins 865.

Physiologische Chemie.

Windisch (W.), Phosphorsäure in der Gerste 865.
Winterstein (E.) u. Hiestand (O.), Pflanzliche Phosphatide 866.
Chrzaszcz (T.), V. der Amylase 866.
Sawamura (S.), Teeblätter 866.
Katayama (T.) u. Kozai (Y.), Aroma des schwarzen Tees 867.
Gorter (K.), Kaffee 867.
Albo (G.), Fermente und die Keimfähigkeit der Körner 869.
Figdor (W.), Einfluß des Lichtes auf die Keimung d. Samen einiger Gesneriaceen 869.
Ewart (A. J.), Extracellulare Photosynthese von CO_2 durch Chlorophyll 869.
Sherrington (C. S.), Strychnin und Reflexbehinderung der Skelettmuskeln 870.
Raubitschek (E.), Erepsin 870.
Bang (I.), Pepsin und Chymosin 870.
Abderhalden (E.) u. Guggenheim (M.), Wrkgg. der Tyrosinase aus Russula delica auf Tyrosin etc. 870.
Packard (W. H.), Wrkg. der Kohlehydrate auf die Resistenz gegen Sauerstoffmangel 871.
Locke (F. S.) u. Rosenheim (O.), Verbrauch von Glucose beim Säugetierherzmuskel 871.
Völtz (W.) und Yakuwa (G.), Verwertung verschiedener Amidsubstanzen durch Carnivoren 871.
Farkas (K.), Einfluß des Tränkens und des Salzens des Futters auf die Veränderungen des Körpergewichtes und auf den Wassergehalt der Organe 872.
Scheunert (A.), Verdauung von Cricetus frumentarius 872.
Brugsch (Th.) u. Schittenhelm (A.), Herkunft der endogenen Harnsäure 873.
Tangl (F.), Einfluß der Geschlechtsfunktionen auf den Stoffwechsel 873.
Michaelis (L.) u. Rona (P.), Parenteraler Eiweißstoffwechsel 873.
Fitz (R.), Alsberg (C. L.) u. Henderson (L. J.), Phosphorsäureausscheidung bei Kaninchen während der experimentellen Acidose 873.
Abderhalden (E.) u. Kautzsch (K.), Ausscheidung von J bei Verabreichung von KJ und Sajodin 874.
Brugsch (Th.) u. Hirsch (R.), Ausscheidung von Alanin durch den Harn 874.
Ehrlich (P.), Leberglykogen d. Frosches 874.
Liwschitz (B.), Wrkg. kohlensäurehaltiger Solbäder 874.
Fukuhara (Y.), Toxische und hämolytische Wrkgg. der Organautolysate 874.
Chevalier (J.) und Alquier, Wrkg. der frischen Kolanuß auf die Arbeit 874.
Desgrez (A.) u. Chevalier (J.), Wrkg. des Cholins auf den Blutdruck 875.
Swirski (G.), Kombinierte Wrkg. von Atropin und Morphin auf den Magendarmkanal hungernder Kaninchen 875.
v. Bergmann (G.) u. Savini (E.), Hämolytisches Hemmungsphänomen bei Phosphorvergiftung etc. 875.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Purvis (J. E.) u. Wilks (W. A. R.), Einfluß von Licht und Cu auf die Gärung 875.
Grüß (J.), Capillarisation d. Hefezellsaftes 876.
Schönfeld (F.) u. Rommel (W.), Obergärige Brauereihefen 876.
Schönfeld (O.), Bierpediokokken 877.
Gonnermann (M.), Gallertbildende Bakterien 877.
Moussu u. Goupil, Nachwirkung chlorierter Derivate von Bazillen 877.

Medizinische Chemie.

Rosenthal (P.) u. Berthelot (A.), Dauernde Anästhesie durch Mischungen von O und Äthylchlorid 877.

Camus (L.) u. Nicloux (M.), Äthylchlorid im Blut während des Verlaufs der Anästhesie 878.

Steyrer (A.), Stoff- und Energieumsatz bei Fieber etc. 878.

Plimmer (H. G.) und Thomson (J. D.), Behandlung von Trypanosomiasis bei Ratten 878.

Plimmer (R. H. A.), Natriumantimonyltartrat 878.

Starkenstein (E.), Experimentell erzeugter Pulsus alternans 878.

Agrikulturchemie.

Daikuhara (G.) u. Imaseki (T.), Verhalten von Nitraten in Sumpfböden 879.

Daikuhara (G.), Düngung mit Magnesiumsulfat 879. — Einfluß der Löslichkeit auf die Ausnutzbarkeit 879. — Düngung von Böden mit einem Gehalt von weniger als 0,02% SO_3 mit Sulfaten 880.

Uchiyama (S.), Düngewirkung von Calciumcyanamid 880. — Düngung mit Knochenmehl 880. — Einfluß von Reizwirkungen äußernden Verbb. auf die Ernten 880.

Imaseki (T.), Anbau von Astragalus Lotoides 881. — Ertrag von Polygonum Tinctorium 881.

Nakamura (M.), Günstigstes Verhältnis von Kalk zu Magnesia für den Maulbeerbaum 881.

Tangl (F.) u. Weiser (St.), Nährwert verschiedener Ausreuter 881.

Weiser (St.) u. Zaitschek (A.), Fütterungsverss. mit Melasse 881.

Zaitschek (A.), Blutmehl 882.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ssamoilow (I.), Pseudomorphosen nach der Spaltbarkeit 882.

Wulff (G.), Opt. Eigenschaften isomorpher Mischungen 882.

Wyroubow (G.), Opt. Eigenschaften isomorpher Mischungen 882.

Nacken (R.), Umkehrbare Umwandlung des Kryoliths 882.

Mügge (O.), Demonstrationsverss. an Leucit etc. mit dem Erhitzungsmikroskop 883. — Sandstein mit Flußspatzement 885.

Milch (L.), Kaolinit 883.

Schaller (W. T.), Powellit u. Molybdit 883.

Fluhr (R.), Eisenerzlagerstätten Württembergs 883.

Maucher (W.), Erzlagerstätte von Tsumeb 883.

Delkeskamp (R.), Kupfererzvork. zu Riparbella 884.

Warren (C. H.), Geologie von Rhode Island. Petrographie und Mineralogie des Iron Mine Hill 884.

Potonié (H.), Klassifikation der Kaustobiolithe 885. — Recente allochthone Humusbildungen 885.

Howell (E. E.), Williamstownmeteorit 885.

Analytische Chemie.

Bornemann (E.), Wägen auf analyt. Wagen mit nicht metallischen Wagschalen 885.

Jakob (G.), Wasserbestimmungsapp. 885.

Samter (V.), App. für kontinuierliche Gasanalyse 885.

Lewin (L.) u. Miethe (A.), Demonstration der ultravioletten Absorptionslinie des Blutes 886.

Fabre (L.), Best. des CO_2 in Gasen 886.

Harrison (Th. W.) u. Perkin (F. M.), Titration von Permanganat bei Ggw. von HCl 886.

Keiser (E. H.) u. Mc Master (Le Roy), Nachw. von Ozon etc. in Gasgemischen 886.

Brewster (T. J.), Analyse von rauchender Schwefelsäure 887.

Casolari (A.), Thioschwefelsäure in der volumetr. Analyse 887. — Best. der Brom- u. Jodsäure mittels Thioschwefelsäure 888.

Neumann (B.), Direkte Verbrennung des C in Stahl- u. Ferrolegierungen 888.

Muir (M. M. P.), Volumetr. Best. des Fe in Ferriverbb. 889.

Gregory (A. W.), Colorimetr. Best. kleiner Mengen Fe in Kupferlegierungen 889.

Pozzi-Escot (E.), Nachweis von Ni als Ammoniummolybdatdoppelsalz 890.

v. Knorre (G.), Trennung der Wolframsäure von der Phosphorsäure 890.

Analyse von künstl. Düngemitteln etc. 891.

Lifschütz (J.), Farbenrk. auf Cholesterin durch Oxydation 891.

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel a. Rh., Best. von Weinsäure in Weinhefe etc. 891.

Staněk (V.), Best. des Cholins 892.

Bardach (B.), Rk. des Eiweißes 892.

Koydl (Th.), Clergetmethode 893.

Weisberg (J.), Best. des Zuckers der Zuckerrübe durch wss. Digestion in der Wärme 893.

Pellet (L.) u. Mêtillon, Best. der Stärke in Kartoffeln 893.

Koebner (M.), Honigprobe 893.

Matthes (H.), Best. der Kakaorohfaser 893.

Henkel (Th.), Acidität der Milch 893.

Hesse (A.), Unterscheidung roher von gekochter Milch 895.

Sidersky (D.), Milchfettbest. 896.

Carrez (C.), Best. des Milchzuckers in der Milch 896.

Kreis (H.), Ranzidität und Baudouinsche Sesamölrk. 896.

Austerweil (G.) u. Pacottet (P.), Esterbest. im Wein 897.

Mathieu (L.), Verkaufswert der Weine und ihr Gehalt an flüchtigen SS. 897.

Mannich (C.) u. Herzog (J. C.), Wertbest. von Xeroformverbandstoffen 898.

Technische Chemie.

Kunick (J.), Trocknung von fl. Substanzen 898.

Steger, Baukörper von geringem Wärmeleitungsvermögen 898.

Rakowski (A.), Chem. Wasserreinigung 898.

Rohland (P.), Tone als semipermeable Wände

und Mittel zur Klärung von Fabrik- und Abwässern 899.
Levi (M. G.), Techn. Darst. von Borax 899.
Richards (J. W.), Elektrotherm. Herst. von Eisen und Stahl 900.
Rivière (L.), Kieselfluorwasserstoffsäure in der Zuckerfabrikation und Brennerei 900.
Koydl (Th.), Rohzuckerstudien 900.
Böhme (R.), Kakaos mit bestimmtem Fettgehalt 901.
Ubbelohde (L.) u. Holde (D.), Best. der Siedegrenzen von Petroleum 901.
Dosch (A.), Verbrennungsvorgänge bei Feuerungsanlagen 902.
Lamb (J. W.), Natürliche Farbstoffe bei der Lederfabrikation 902.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Erhöhung der Wasch- u. Wasserechtheit substantiver Färbungen auf pflanzlicher Faser 903*.
Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer, Zum Druck geeignete Schwefelfarbstoffpräparate 903*.
Kubierschky (K.), Kolonnenapp. zur Ausführung von Dest. od. dgl. 903*.
Kußmaul (W.), Füllkörper für Reaktionstürme 904*.
Peter (F.), Abscheidung von festen oder fl. Körpern aus Gasen etc. 904*.
Traun (H.) & Söhne, vormals Harburger Gummi-Kamm-Co., Paraffingefäße für Flußsäure 904*.
Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Hintereinanderschaltung v. Hochspannungsflammen in einem Hochspannungsstromkreis zwecks Herbeiführung endothermischer Gasrkk. 905*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd 905*. — Entfernen des As aus Fll. und Gasen 909*.
Hauck (A.), Ausführung von Gasrkk. 906*.
Weilnböck (G.), Getrennte Gewinnung von O und N aus Luft 906*.
Jaubert (G. F.), Aktiven O enthaltendes Prod. 907*. — Darst. von O oder sauerstoffreichen Gasgemischen aus Chloraten oder Perchloraten 909*.
Foersterling (H.) u. Philipp (H.), In ruhiger Weise O entwickelndes Präparat aus Alkalisuperoxyd 907*.
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler, Natriumperborat 908*.
Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik, Reinigung der Kiesofengase von Cl 908*.
Kintner (S. M.), Ozonanlage 908*.
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Stickstoffsauerstoffverbb. 908*.
Frank (R.), Schwefeltrioxyd 909*.
Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Pulvriges, wasserfreies, unterschwefligsaures Na 910*.
Chemische Fabrik „Schlempe", Steinharte u. widerstandsfähige Cyanbriketts 910*.
Rink (J. J.), Elektrolyt. Zers. von Alkalichloridlegg. 911*.
Dieffenbach (O.), Elektrolyt. Herst. von Nitrosobenzol 911*.
Spurge (E. Ch.), Darst. von Aldehyden aus aromat. Verbb. mit der Seitenkette C_2H_5 durch Oxydation mit Ozon 911*.
Knoll & Co., As, Fe und P enthaltende Verb. aus Casein 912*.

Bibliographie 912.

Namenregister.

Abderhalden, E. 870. 874.
Albo, G. 869.
Alquier 874.
Alsberg, C. L. 873.
Altgelt, H. 821.
Austerweil, G. 897.
Azzarello, E. 816.
Bang, I. 870.
Bardach, B. 892.
Barker, Th. V. 795.
Bartelt, K. 836.
Bauer, R. 814.
Becquerel, J. 796.
Bellucci, I. 797.
Bergell, P. 815.
von Bergmann, G. 875.
Berthelot, A. 877.
Biltz, H. 846.
Blackman, Ph. 785.
Blanc, G. 818.
Bockmühl, A. 813.
Böhme, R. 901.
Bornemann, E. 885.
Brewster, T. J. 887.
Broniewski, W. 790.
Brugsch, Th. 873. 874.
Buchholz, O. 833.
Büchner, E. H. 787.
Bugge, G. 812.
Burger, O. 796.
Camus, L. 878.
Carnevali, F. 797.
Carrez, C. 896.
Casolari, A. 887. 888.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 905. 909.
Chemische Fabrik „Schlempe" 910.
Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel a. Rh. 891.
Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer 903.
Chevalier, J. 874. 875.
Chrzaszcz, F. 866.
Clapp, S. H. 865.
Clarke, L. 808.
Clarke, R. W. L. 839.
Colombano, A. 858.
Colson, A. 795.
Curtius, Th. 813. 814.
Daikuhara, G. 879. 880.
Dannerth, F. 848.
Darapsky, A. 813. 814.
Daufresne 849.
Delkeskamp, R. 884.
Demjanow, N. 818. 819.
Denham, H. G. 788.
Desgrez, A. 875.
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler 908.
Diels, O. 811.
Dieffenbach, O. 911.
Ditte, A. 799.
Dojarenko, M. 818. 819.
Dosch, A. 902.
Duda, L. 809.
Dukelski, M. 795. 798.
Dumanski, A. 790.
Ehrlich, P. 874.
von Escher, R. 846.
Ewart, A. J. 869.
Fabre, L. 886.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 903.
Farkas, K. 872.
Favrel, G. 815.
Feigl, J. 815.
Figdor, W. 869.
Fischer, O. 862. 863.
Fitz, R. 873.

Flint, H. A. 822.
Fluhr, R. 883.
Foersterling, H. 907.
Fortunatow, K. 818.
Foster, W. H. 858.
Fourneau, E. 830.
Frank, R. 909.
Friderici, E. 821. 833.
Fukuhara, Y. 874.
Gaudechon, H. 798.
Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik 908.
Gnehm, R. 858. 860.
Gonnermann, M. 877.
Gorter, K. 867.
Goupil 877.
Gregory, A. W. 889.
Grüß, J. 876.
Guggenheim, M. 870.
Guillet, L. 805.
von Hagen, D. 794.
Halliburton 864.
Harrison, Th. W. 886.
Hauck, A. 906.
Heller, G. 826.
Henderson, L. J. 873.
Henkel, Th. 893.
Henry, Ch. 792.
Herzog, J. C. 898.
Hesse, A. 895.
Hessler, J. C. 825.
Hiestand, O. 866.
Hilditch, Th. P. 837.
Hirsch, R. 874.
Hirschson, F. 785.
Hodgson, H. H. 843. 844.
Hoering, P. 812.
Hofmann, K. A. 796. 812. 816. 817.
Holde, D. 901.
Hopkins 864.
Howell, E. E. 885.
Imaseki, T. 879. 881.
Ives, F. E. 785.
Jackson, C. L. 822.
Jakob, G. 885.
James, C. 796.
Jaubert, G. F. 907. 909.
Katayama, T. 867.
Kautzsch, K. 874.
Kayser, H. 792.
Keiser, E. H. 886.
von Keller, F. H. 786.
Kintner, S. M. 908.
Kirmreuther, H. 816.
Knoll & Co. 912.
v. Knorre, G. 890.
Koebner, M. 893.
Kohlschütter, V. 804.
Koydl, Th. 893. 900.
Kozai, Y. 867.
Krassuski, K. 809.
Kreis, H. 896.
Kubierschky, K. 903.
Kunick, J. 898.
Kurbatow, W. 786.
Kußmaul, W. 904.
Laby, T. H. 786.
Lamb, J. W. 902.
Lapworth, A. 839.
Légrády, E. 791.
Leiser, H. 785.
Levi, M. G. 899.
Lewin, L. 886.
Lifschütz, J. 891.
Linn, K. 811.
Liwschitz, B. 874.
Locke, F. S. 871.
Lüdtke, H. 794.
Lundén, H. 787.
Mannich, C. 898.
Mascarelli, L. 836.
Mathieu, L. 897.
Matignon, C. 796.
Matthes, H. 893.
Maucher, W. 883.
Mc Master, Le Roy 886.
Métillon 893.
Meyer, G. 794.
Michael, A. 831.
Michaelis, A. 851. 856.
Michaelis, L. 873.
Miethe, A. 886.
Milazzo, A. 816.
Milch, L. 883.
Miller, A. W. 842.
Moussu 877.
Mügge, O. 883. 885.
Müller, E. 814.
Müller, F. 791.
Muir, M. M. P. 889.
Nacken, R. 882.
Nakamura, M. 881.
Nastjukow, A. 820.
Neumann, B. 888.
Nicloux, M. 878.
Nierenstein, M. 822. 824.
Osborne, Th. B. 865.
Packard, W. H. 871.
Pacottet, P. 897.
Palazzo, F. C. 816.
Pegoraro, L. 794.
Pellet, L. 893.
Pellini, G. 794. 798.
Peratoner, A. 816.
Perkin, F. M. 886.
Pestalozza, U. 836.
Peter, F. 904.
Philipp, H. 907.
Plimmer, H. G. 878.
Plimmer, R H. A. 878.
Potonié, H. 885.
Pozzi-Escot, E. 890.
Prud'homme, M. 790.
Purvis, J. E. 858. 875.
Puxeddu, E. 827.
Rakowski, A. 898.
Raubitschek, E. 870.
Richards, J. W. 900.
Rink, J. J. 911.
Rivière, L. 900.
Rohland, P. 899.
Rommel, W. 876.
Rona, P. 873.
Rosenheim, O. 871.
Rosenthal, P. 877.
Sahmen, R. 805.
Salpetersäure - Industrie-Gesellschaft 905.
Samter, V. 885.
Savini, E. 875.
Sawamura, S. 866.
Schaller, W. T. 883.
Schaumann, H. 785.
Scheunert, A. 872.
Schindler, E. 862.
Schittenhelm, A. 873.
Schmidlin, J. 842. 843. 844. 846.
Schönfeld, F. 876.
Schönfeld, O. 877.
Schönholzer, A. 860.
Schorygin, P. 823.
Schroeter, G. 832.
Semmler, F. W. 836.
Sherrington, C. S. 870.
Sidersky, D. 786. 896.
Smith, H. D. 831.
Sourlis, A. 826.
Springfeldt, B. 789.
Spurge, E. Ch. 911.
Ssamoilow, I. 882.
Staněk, V. 892.
Starkenstein, E. 878.
Steger 898.
Steyrer, A. 878.
Stiegler, A. 852.
Stock, A. 794.
Stoermer, R. 821. 833.
Straus, H. 863.
Sundwik, E. E. 851.
Swirski, G. 875.
Szilard, B. 797.
Tafel, J. 794
Tamburello, A. 816.
Tangl, F. 873. 881.
Teletow, I. 793.
Thomson, J. D. 878.
Tiffeneau, M. 808. 828. 830.
Tingle, J. B. 840.
Traun, H. & Söhne, vormals Harburger Gummi-Kamm Co. 904.
Trauts, M. 792.
Tschelinzew, W. 811.
Ubbelohde, L. 901.
Uchiyama, S. 880.
Verein Chem. Fabriken in Mannheim 910.
Völtz, W. 871.
Voss, G. 806.
Wagner, H. 817.
Warren, C. H. 884.
Webster, T. A. 822.
Wechsler, E. 839.
Wedekind, E. 850.
Weilnböck, G. 906.
Weisberg, J. 893.
Weiser, St. 881.
Werner, A. 792.
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke 908.
Wilks, W. A. R. 875.
Willert, W. 855. 856.
Williams, L. F. 840.
Windisch, W. 865.
Winterstein, E. 866.
Wulff, G. 882.
Wyroubow, G. 882.
Yakuwa, G. 871.
Zaitschek, A. 881. 882.
Zubkowskaja, W. 797.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 17. Februar 1908.

12c. B. 47711. **Krystalle**, Verfahren zur Beförderung des Wachstums von — durch Krystallisation in Bewegung. Dr. Johannes Bock, Radebeul bei Dresden. 20/4. 1906.

12o. B. 43209. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen schwefelhaltiger

Klasse:

—. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26/5. 1906.

12q. R. 23828. **Aminoalkohole**, Verfahren zur Darstellung von —. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 6/8. 1905.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. **Nr. 9.** **4. März.**

Apparate.

H. Schaumann, *Aufklappbares Schutzgehäuse für Präzisionsanalysenwagen.* Das durch Patente geschützte Schutzgehäuse besteht aus einem auf dem Tisch mittels Schrauben zu befestigenden oder an der Wand an Haken aufzuhängenden Teil u. einem nach oben um ein Scharnier aufklappbaren Teil. Im unteren Teil sind Schubladen oder Fächer, über diesen ist eine herausziehbare Platte eingefügt, die zum Auflegen von Gegenständen dient. Bei Analysenwagen empfiehlt es sich, diese mit dem allgemein üblichen Schutzkasten in das Schutzgehäuse hineinzusetzen. Letzteres kann entweder aus Holz oder aus in Metallrippen eingelassenen Glasscheiben hergestellt werden. (Chem.-Ztg. **32**. 89. 25/1.) HEIDUSCHKA.

Heinrich Leiser, *Automatische Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen.* (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1564—66. — C. **1907**. II. 769.) BLOCH.

Philip Blackman, *Verbesserter Apparat zur Bestimmung von Molekulargewichten.* (Journ. of Physical. Chem. **11**. 681—89. Dezember 1907. East London College. — C. **1906**. II. 581.) FRANZ.

Philip Blackman, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten.* (II. Mitteilung.) Der kürzlich (S. 581) beschriebene *App.* kann vereinfacht werden, indem man ein zylindrisches Gefäß mit luftdicht schließendem Stopfen anwendet, in das man als Manometer ein capillares U-Rohr bringt. Das eine Ende des U-Rohres ist zugeschmolzen, während das andere durch einen Quecksilbertropfen abgesperrt wird. Vor dem Einbringen der Substanz gießt man noch einige ccm Quecksilber in das Gefäß, welche die Dichtung des Verschlusses bewirken sollen, und bindet den Stopfen fest zu. Die Graduierung des Manometers muß genügend deutlich sein, um durch die Wandung des Bades genaue Ablesungen zuzulassen. Es kann vielleicht vorteilhaft sein, die Capillare beiderseits offen anzuwenden, es müßten dann 2 Quecksilbertropfen eingefüllt werden. (Chem. News **97**. 27. 17/1.) FRANZ.

F. Hirschson, *Verbesserungen an elektrischen Pyrometern.* Vf. beschreibt ein neues Pyrometer, bis 1300° verwendbar, in welchem an Stelle von Platin in den Thermoelementen ein Kohlenrohr enthalten ist, in welchem ein starker Nickeldraht durch ein dünnes Porzellanrohr isoliert liegt. Nur am untersten Ende ist durch eine Verschraubung der Kontakt zwischen den beiden Komponenten hergestellt. Das Element ist in ein Quarzrohr montiert zum Abschluß der Luft. Auch ein *Registriergalvanometer* beschreibt Vf. eingehend. Die App. baut die Firma PAUL BRAUN & Co., Berlin N 58, Gaudystraße 8. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 622—26. 1/12. 1907.) BRAHM.

Frederic E. Ives, *Ein Farbfiltercolorimeter.* Vf. beschreibt eine Abänderung

des früher besprochenen Colorimeters (Journ. Franklin Inst. **164**. 47; C. **1907**. II. 838), bei welchem die von einem Spektrum durch Schlitze ausgeschnittenen farbigen Lichter durch farbige Filter, die genau nach dem Spektrum definiert sind, ersetzt werden u. durch konvexe, auf einem drehbaren Rade montierte Linsen optisch vereinigt werden können. (Journ. Franklin Inst. **164**. 421—23. Des. [7/11.] 1907.) MEUSSER.

F. H. von Keller, *Eine neue Form der Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe.* Vf. beschreibt eine automatische Zündung für die Quecksilberlampe nach Art der Hochspannungsstoßmethode. Wesentlich für die Einrichtung ist der im Nebenschluß liegende „Shifter", eine horizontal gelagerte Glasröhre, deren Boden durch eine Einbuchtung unterbrochen u. mit Hg bedeckt ist. Bei gewöhnlicher Stellung sind zwei Platindrähte durch das Quecksilber verbunden. Gleich nach Stromschluß wird aber die Röhre durch magnetische Induktion um ihre Längsachse gedreht u. der Quecksilberschluß unterbrochen. Vgl. über die weiteren Einzelheiten das Original. (Journ. Franklin Inst. **164**. 393—406. Des. [16/10.] 1907.) MEUSSER.

Sideraky, *Neuer Polarisationsapparat von Pellin.* Vf. beschreibt einen Polarisationsapp., dessen Gesichtsfeld durch entsprechend geschnittene Nicols konzentrische Kreise zeigt, welche bei Nullstellung gleichmäßig gefärbt, während sie sonst verschieden hell und dunkel erscheinen. Der App. gestattet sehr genaues und bequemes Arbeiten. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 14—15. 15/1.) DITTRICH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Kurbatow, *Die Bedeutung der atomistischen Hypothese.* Die rein spekulativen Betrachtungen des Vf. lassen sich kurz nicht wiedergeben. Übrigens bestehen sie fast ausschließlich in einer ausführlichen Motivierung des Vorschlages des Vf., die *Schmelztemperatur beim Nulldruck* als eine Vergleichstemperatur für feste Stoffe einzuführen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1181—1218. 2/2. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

T. H. Laby, *Landolts Versuche über Gewichtsänderungen bei chemischen Umsetzungen.* LANDOLTs zweite einschlägige Veröffentlichung (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 266; C. **1906**. I. 1131) wird ausführlich diskutiert. Bei den blinden Verss. u. bei den Verss., wo nur ein Salz in W. gel. wird, tritt ebenso oft Gewinn als Verlust an Gewicht ein. Bei den Verss., bei denen es sich um wirkliche chemische Rkk. handelt, tritt bis auf einen Fall stets Verlust ein; der Verlust ist der reagierenden Menge ungefähr proportional.

19 blinde Verss. liegen vor, 8 zeigen einen Gewinn an Gewicht, 11 einen Verlust; totale Gesamtänderung —0,040 mg; im Mittel pro Vers. —0,002 mg. Beim Auflösen von Substanz tritt 6mal Zunahme, 7mal Abnahme ein; Totaländerung +0,017 mg; im Mittel pro Vers. +0,001 mg. In diesen 32 Verss. ist also kein systematischer Fehler zu bemerken; Gesamtänderung —0,023 mg; im Mittel pro Vers. —0,0007 mg! Bei Verss. mit chemischen Rkk. ist die mittlere Änderung 8mal so groß, —0,056 mg!

Entweder hat die Reaktionswärme Gewichtsveränderungen des Glases zur Folge, oder es findet eine tatsächliche Gewichtsveränderung statt. LANDOLT hat in 4 blinden Verss. die Gefäße auf 30—40° erhitzt; mittlere Änderung ±0,000 mg. Also fällt die erste Erklärung fort. Bei den Verss. mit Silbersalz ist die Gewichtsänderung auf 351,5 g Ag —0,742 mg! Die Unsicherheit eines einzelnen Vers. schätzt der Vf. nach der Versuchsreihe mit Lagg. zu ±0,02 mg. Berücksichtigt man das, so wird

der Unterschied zwischen dem für jeden Vers. berechneten und gefundenen Gewichtsverlust nicht allzu stark. Der Vf. akzeptiert LANDOLTs Annahme, daß manche Rkk. von Gewichtsverlusten begleitet sind, u. daß Substanz durch die Glaswand entweicht. (Chem. News **97**. 1—3. 3/1.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. H. Büchner, *Zur Frage von den falschen Gleichgewichten.* Bringt man *Magnesiumcarbonat* mit *Kaliumbicarbonat* in wss. Lsg. zusammen, so entsteht ein wl. Doppelsalz, und der Kaliumgehalt der Lsg. nimmt ab. Übergießt man andererseits das Doppelsalz mit W., so erhält man eine partielle Spaltung, doch sollen nach den Angaben von ENGEL (Ann. Chim. et Phys. (6) **7**. 260; C. **1886**) die in diesen Fällen entstehenden Lösungen nicht identisch sein, obwohl nach der Phasenregel deren Zus. bei Anwesenheit von 3 Bodenkörpern u. konstanter Temperatur eindeutig bestimmt sein sollte. Es scheint also ein sogenanntes falsches Gleichgewicht zu existieren. Genaue Verss. des Vfs. zeigen jedoch, daß das nicht der Fall ist, sondern daß man der Theorie entsprechend wirklich zu gleich zusammengesetzten Lsgg. gelangt. Die Annahme eines falschen Gleichgewichtes ist also hier wie in den bekannten Verss. BODENSTEINS durch Versuchsfehler erklärt, doch ist es prinzipiell nicht ohne weiteres statthaft, das Ausbleiben einer Rk., wie z. B. der Vereinigung von Wasserstoff u. Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, durch die Langsamkeit der Vereinigung zu erklären. DUHEM hat mit Recht darauf hingewiesen, daß sich solche falsche Gleichgewichte mit gewissen Annahmen auch thermodynamisch ableiten lassen. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 63—64. 7/2. [20/1.] Anorgan. Chem. Lab. der Univ. Amsterdam.) SACKUR.

Harald Lundén, *Hydrolyse der Salze schwacher Säuren und schwacher Basen und ihre Änderung mit der Temperatur.* (Ztschr. f. physik. Ch. **54**. 532; C. **1906**. I. 1014; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 18. 1; C. **1907**. I. 605; Journ. de Chim. physique **5**. 145; C. **1907**. I. 1801; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 28. 1; C. **1907**. II. 1400.) Die *elektrolytischen Dissoziationskonstanten* von SS. oder Basen, deren *K.* zwischen 10^{-7} und 10^{-10} gelegen, müssen durch Best. der Hydrolyse (aus Leitfähigkeitsdaten) eines Salzes derselben mit einer **schwachen** S., bezw. Base, deren *K.* bekannt ist, ermittelt werden, da die anderen Methoden (Best. der Leitfähigkeit der betreffenden S. oder Base, Best. der Hydrolyse des Na-Salzes, bezw. Chlorids) hier nicht ausreichen.

Ammoniak: $K_b \cdot \times 10^5$ (aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg.) bei 10° 1,63, 15° 1,71, 25° 1,87, 40° 1,98, 50° 1,96. — *Essigsäure* (aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg.): $K_a \cdot \times 10^5$ bei 10° 1,83, 15° 1,85, 25° 1,86, 40° 1,80, 50° 1,74. — *Borsäure*: $K_a \cdot \times 10^{10}$ (aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg. des Na- und der des NH_4-Salzes) bei 15° 5,48, 25° 6,62, 40° 8,49; Beweglichkeit des Anions, H_2BO_3', bei 15° 29,0, 25° 36,8, 40° 49,7; Λ_∞ (für H_2BO_3') $= 18{,}5 + 0{,}6471\,t + 0{,}00328\,t^2$. Überschüssige **freie** Borsäure hat auf die Leitfähigkeit selbst keinen Einfluß, drängt aber die B. von Na_2HBO_3 bei der Hydrolyse des *Natriumborats*, $Na \cdot H_2BO_3$, zurück. In äquimolekularen Lsgg. von H_3O_3B und H_4NOH ist dagegen nur ein *Ammoniumborat*, $NH_4 \cdot H_2BO_3$, vorhanden. — *Pyridin*, C_5H_5N. $K_b \cdot 10^9$, aus der *Leitfähigkeit der wss. Lsg. des Chlorhydrats* $\{\Lambda_v = \Lambda_{25°}\,[1 + 0{,}0207\,(t° - 25) + 0{,}000055\,(t° - 25)^2]$; $\Lambda_{25°} = 118{,}6$, wenn $v = \infty\}$ und der des Acetats: bei 10° 1,06, 15° 1,41, 25° 2,28, 40° 4,25, 50° 6,19. Beweglichkeit des Kations, $C_5H_5NH^·$, bei 10° 29,1, 15° 33,4, 25° 43,1, 40° 58,7, 50° 69,2. Λ_∞ (für $C_5H_5NH^·$) $= 20{,}0 + 0{,}8760\,t + 0{,}00208\,t^2$. — *p-Nitrophenol*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH$. $K_a \cdot 10^8$, aus der *Leitfähigkeit der wss. Lsg. desselben* und der des *Natriumsalzes* $\{\Lambda_v = \Lambda_{25°}\,[1 + 0{,}02200\,(t° - 25) + 0{,}000083\,(t° - 25)^2]$; $\Lambda_{25°} = 84{,}83$, wenn $v = \infty\}$: bei 10° 4,46, 15° 5,22, 25° 6,97, 40° 10,2, 50° 12,7. Beweglichkeit des Anions, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot O'$, bei 10° 23,1, bei 15° 26,3,

25° 33,7, 40° 45,4, 50° 53,3. Λ_∞ (für $C_5H_4 \cdot NO_2 \cdot O'$) = 16,55 + 0,6301 t + 0,00208 t^2. Die von FRIEDENTHAL u. SALM (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 488; C. **1907**. I. 1456) zur Best. der *K.* von p-Nitrophenol u. anderen Indicatoren angewendete Methode ist nach Vf. nicht korrekt, da die Lagg. hierbei nicht die reine, sondern die teilweise neutralisierte S. (bezw. Base) enthalten. — *α,α',γ-Trimethylpyridin.* $K_b \cdot 10^7$, aus der *Leitfähigkeit* der wss. Lsg. desselben und der des *Chlorhydrats* {$\Lambda_v = \Lambda_{25°}$ [1 + 0,02066 ($t°$ −25) + 0,000060 ($t°$ −25)^2]; $\Lambda_{25°} = 108{,}9$, wenn $v = \infty$}: bei 10° 1,22, 15° 1,42, 25° 2,05, 40° 3,05, 50° 3,75. Beweglichkeit des Kations, $C_5H_3(CH_3)_3NH'$, bei 10° 22,2, 15° 25,7, 25° 33,4, 40° 45,8, 50° 54,0. Λ_∞ [für $C_5H_3(CH_3)_3NH'$] = 15,3 + 0,6668 t + 0,00208 t^2. — Vf. bestimmte weiter die *Hydrolyse des Salzes von α,α',γ-Trimethylpyridin mit p-Nitrophenol* aus Leitfähigkeitsdaten u. berechnete daraus in guter Übereinstimmung mit den Werten anderer das *Produkt der Konzentration der Ionen des Wassers*, $K_w \cdot 10^{14}$: bei 10° 0,31, 15° 0,46, 25° 1,05, 40° 2,94, 50° 5,17.

Aus den *K.K.* und der Hydrolyse hat Vf. weiterhin die *Dissoziations-* (q_d) und *Neutralisationswärme* (q_n) berechnet. *Ammoniak*: q_d = (−2608 + 58,05 t) cal; bei 45° ist q_d = 0 (K_b hat also bei 45° ein Maximum), bei 20° −1447 (aus den Zahlen von MOORE [Journ. Chem. Soc. London **91**. 1382; C. **1907**. II. 1490] berechnet, −1420) cal. (Diese q_d enthalten neben der Ionisations- auch die Hydratationswärme.) Die nach MOORE sehr große, negative Ionisationswärme des Mol. NH_4OH ist mit der Hypothese von ABEGG u. HANTZSCH über die Thermoneutralität zwischen dem nicht dissoziierten Mol. und seinen Ionen nicht in Übereinstimmung. q_n bei 15° 12310, 25° 12410 cal; dq_d/dt = + 58,1; dq_n/dt = + 6,1. — *Essigsäure*: q_d = (−675 + 31,5 t) cal; bei 22° ist q_d = 0. q_n bei 15° 13840, 25° 13690 cal. dq_d/dt = +31,5; dq_n/dt = −20,5. — *Borsäure.* Neutralisiert mit NH_3. q_n = (11440 −37,8 t) cal. q_d bei 15° −3170, 25° −3080 cal. dq_d/dt = +14,2; dq_n/dt (mit NH_3) = +20,2, (mit starken Basen) = −37,8. — *Pyridin.* Neutralisiert mit Essigsäure, q_n = (6037 −14,5 t) cal. q_d bei 15° −8230, 25° −7900) cal. dq_d/dt = +37,5; dq_n/dt (mit Essigsäure) = 17,0, (mit starken SS.) = −14,5. — *p-Nitrophenol.* q_d = (−5368 + 20,97 t) cal. q_n bei 15° 8990, 25° 8730 cal. dq_d/dt = +21,0; dq_n/dt = −31,0. — *α,α',γ-Trimethylpyridin*: q_d = (−7441 + 77,16 t) cal. q_n bei 15° 7760, 25° 8060. dq_d/dt = +77,2; dq_n/dt = +25,2, (neutralisiert p-Nitrophenol) = +9,2. — *Wasser*: q_d = (−15426 + 88,90 t) cal; q_d bei 18° 13830; das Mittel aus diesem Wert und dem calorimetrischen (q_d = −14695 + 52,0 t) Bestst. von THOMSEN u. von WORMANN bei 18° 13780. dq_d/dt (nach den Bestst. des Vfs.) = +89, (nach den calorimetrischen Bestst.) = +52. Die Dissoziationswärme wächst hier in allen Fällen mit der Temperatur. Vf. schließt daraus, daß bei schwachen Elektrolyten die spezifische Wärme der gel. Mol. größer als die der Ionen ist, oder daß der innere Druck einer Lsg. nicht dissoziierter Mol. kleiner ist als der der Ionenlsg. (Journ. de Chim. physique **5**. 574—608. 31/12. [Aug.] 1907. Stockholm. Phys.-chem. Lab. des NOBEL-Instituts.) GROSCHUFF.

Henry George Denham, *Die elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse von Salzen.* Die Hydrolyse in Salzlsgg. wurde mit Hilfe der Wasserstoffelektrode (WILSMORE, Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 296; C. **1900**. II. 1170) gemessen, indem die EMK. des Elements, Pt_{H_2} | Salzlsg. | gesättigte NH_4NO_3-Lsg. | Kalomelelektrode, bestimmt, und aus dieser die Wasserstoffionenkonzentration berechnet wurde. Die Methode ist sehr geeignet für Unterss. in sehr verd. Lsgg., da sie noch eine Konzentration der Wasserstoffionen von $0{,}3 \times 10^{-6}$ nachzuweisen gestattet, versagt aber überall da, wo Reduktionen eintreten können. Die Einschaltung der NH_4NO_3-Lsg. dient zur Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale (ABEGG, CUMMING, Ztschr.

f. Elektrochem. 13. 17; C. 1907. I. 524). Die Versuchstemperatur war 25°. — Die hydrolytische Konstante des *Anilinchlorhydrats* wurde zu $k \times 10^4 = 0{,}216$ nach der Gleichung für die einstufige Hydrolyse berechnet. Diese Konstante ist nicht unabhängig von der Temperatur, und zwar weil die Dissoziationskonstante des Aniliniumhydroxyds von der Temperatur abhängig ist; aus der bei 25 und 60° (WALKER, ASTON, Journ. Chem. Soc. London 67. 576) bestimmten hydrolytischen Konstanten berechnet sich nach der VAN'T HOFFschen Gleichung die scheinbare Dissoziationswärme des Aniliniumhydroxyds zu 2860 Cal. — Für *Ammoniumchlorid* wurde $k \times 10^9 = 0{,}31$ gefunden, so daß das Ammoniak als Base 70000mal so stark wie das Anilin ist. — Die Unters. des grünen und blauen *Chromichlorids* ergibt Übereinstimmung mit den Resultaten BJERRUMs (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 581; C. 1907. II. 1482): in der Lsg. des grünen Salzes erfolgt eine sehr schnelle Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration durch Umwandlung in das blaue Salz. In der Lsg. des letzteren ist $k \times 10^3 = 0{,}12$ berechnet nach der Formel für die einstufige Hydrolyse; geringe Schwankungen des Wertes liegen weit unter den Differenzen der Werte für die zweistufige Hydrolyse. Verläuft also ohne Zweifel die Hauptrk. nach: $CrCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons CrCl_2(OH) + H^{\cdot}$, so wird wahrscheinlich auch das Salz $CrCl(OH)_2$ gebildet nach: $CrCl^{\cdot\cdot} + 2H_2O \rightleftharpoons CrCl(OH)_2 + 2H^{\cdot}$. Die Hydrolyse des *Aluminiumchlorids* erfolgt nach der Gleichung:

$$AlCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons AlCl_2(OH) + H^{\cdot}$$

mit $k \times 10^4 = 0{,}51$, woraus folgt, daß Aluminium 1,6mal so basisch ist wie Chrom. — Beim *Aluminiumsulfat* liegt einstufige Hydrolyse vor:

$$Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + 2H^{\cdot},$$

mit zunehmender Verdünnung kommt aber auch die zweistufige:

$$Al_2(SO_4)^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O \rightleftharpoons Al_2(SO_4)(OH)_4 + 4H^{\cdot}$$

zur Geltung. — *Thallosulfat* wird nach: $Tl^{\cdot} + OH' \rightleftharpoons Tl(OH)$ mit $k \times 10^3 = 0{,}16$ hydrolysiert.

Die Salze des Ni, Co, Zn, Mg, Ce und Th zeigen in ihren Lsgg. einen mit der Zeit wechselnden Grad von Hydrolyse, was wohl so zu erklären ist, daß bei der Hydrolyse dieser Salze heterogene Systeme auftreten können, wenn das Hydroxyd oder das basische Salz als Kolloide vorliegen. — *Nickelsulfat* wird stärker hydrolysiert als *Kobaltsulfat*: $Ni^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftharpoons Ni(OH)_2$ mit $k \times 10^{12} = 0{,}11$, und:

$$Co^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftharpoons Co(OH)_2$$

mit $k \times 10^{14} = 0{,}44$; in beiden Fällen läßt sich eine Konstante berechnen, welche nach der Gleichung der einstufigen Hydrolyse der dreiwertigen Sulfate gefunden wird, welcher aber die theoretische Grundlage fehlt. — *Nickelchlorid* wird nach: $NiCl^{\cdot} + OH' \rightleftharpoons NiCl(OH)$ mit $k \times 10^5 = 0{,}30$ hydrolysiert. — Bei den anderen untersuchten Salzen konnte eine Einstellung des Gleichgewichts der Wasserstoffionenkonzentration nicht erzielt werden. (Proceedings Chem. Soc. 23 260—61. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 41—63. Januar 1908. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. of Physical and Elektro-Chem.) FRANZ.

B. Springfeldt, *Die Elektrochemie im Jahre 1907.* Die kurz referierten Arbeiten finden sich fast ausnahmslos im C. 1907. I. u. II. Erwähnt seien Beobachtungen von R. v. HASSLINGER (Monatshefte f. Chemie 28. 173), daß *Graphit* anfangs einen positiven, später einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, geschmolzener *Schwefel* Polarisationserscheinungen zeigt und als ionisierendes Solvens dienen kann, *Jod*, *Silbersulfid*, *Kupfersulfid und Eisenoxyduloxyd*, je nach der Temperatur, metallisch

oder elektrolytisch leiten. HUSSLINGER schließt, daß beide Arten Leitfähigkeit gleich sind. Auch in Metallen sollen Ionen gleicher Art, nur mit anderer Ladung, wandern. — Die zusammenfassende Arbeit berücksichtigt in erster Linie die Elektroanalyse, speziell die elektroanalytischen Schnellmethoden. (Elektrochem. Ztschr. 14. 206—10. Januar.) W. A. ROTH-Greifswald.

Maurice Prud'homme, *Über Halbelektrolyte.* (Cf. Ztschr. f. Elektrochem. 13. 471; C. 1907. II. 1377.) Bedeutet γ den Dissoziationsgrad, so gilt für *Essigsäure* und für *Ammoniak* angenähert die Gleichung: $\text{Log}\left(\frac{1}{1-\gamma}\right) = a\sqrt{v}$. Innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes (für Essigsäure v = 2—200, für Ammoniak v = 3,33—100) gilt die Formel: $\gamma = k\sqrt{v}$, also kann man innerhalb dieser Grenzen schreiben: γ = Konst. $\log\left(\frac{1}{1-\gamma}\right)$. Der Wert der Konstanten ist für beide Halbelektrolyte der gleiche, er nimmt von v = 50—10000 um 14—15% ab. Die Dissoziationsgrade der beiden Körper verhalten sich also wie die Logarithmen der Ausdrücke: $\frac{1}{1-\gamma}$. Ähnliches gilt für alle schwachen Elektrolyte. Die Gleichung: Λ = Konst. $\times \Lambda_\infty \times \log\left(\frac{\Lambda_\infty}{\Lambda_\infty - \Lambda}\right)$, wobei man für die Konstante den für Essigsäure gefundenen Wert einzusetzen hat, wenn es sich um eine S. handelt, hingegen den für Ammoniak gefundenen, wenn es sich um eine Base handelt, gestattet, Λ_∞ durch Herumprobieren zu finden. Zu dem Zweck berechnet der Vf. die Konstantenwerte für v = 8, 16 etc. So findet man Λ_∞ für Propionsäure zu 360,5, für Ameisensäure 1260, für Rechtsweinsäure 2560, für Methyldiäthylamin 630, für Hydrazin 70 etc. Wird $\Lambda = \Lambda_\infty$, so erhält jene Konstante den Wert: $\frac{1}{\log \Lambda_\infty}$. Für ähnlich konstituierte Körper erhält man ähnliche Werte für Λ_∞. Solange der Dissoziationsgrad gering ist, verhalten sich für zwei Halbelektrolyte die molekularen Leitvermögen wie ihre Grenzwerte. Diese Beziehung erleichtert das Auffinden der Grenzwerte. Der Vf. bemerkt, daß sich die von ihm für Essigsäure und Ammoniak benutzten Werte (Λ_∞ = 364, bezw. 238,4) auf 18°, die für die anderen Substanzen benutzten auf 25° beziehen. Die für 18° geltenden Werte für Λ_∞ weichen nur wenig von diesen ab. (Journ. de Chim. physique 5. 497—510. 30/11. [11/9.] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Dumanski, *Über die Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässerigen Lösungen von Gelatine.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1379—1391. 2/2. — C. 1907. II. 1725.) V. ZAWIDZKI.

Witold Broniewski, *Elektrischer Widerstand und Ausdehnung der Metalle. 3. Abhandlung.* (Forts. von Journ. de Chim. physique 4. 285 u. 5. 57; C. 1906. II. 657 u. 1907. I. 1523.) Bei den mehratomigen Metallen wird der elektrische Widerstand nur durch die Änderung des Raumes zwischen den Molekülen (molekulares Kovolumen) beeinflußt; der Raum zwischen den Atomen ist ein Teil des Moleküls. Die polyatomigen Metalle können in zwei Gruppen geteilt werden: 1. Metalle, bei denen der Raum zwischen den Atomen konstant, 2. solche, bei denen er variabel ist. Zur ersten Gruppe gehören die Metalle der Eisengruppe (Fe, Co, Ni). Ihre Dilatation und ihr elektrischer Widerstand wächst schneller als bei den einatomigen Metallen bis zu einer bestimmten kritischen Temperatur (830° bei Fe, 370° bei Ni), bei der diese Metalle dissoziieren und sich den einatomigen

Metallen nähern. Gleichzeitig bemerkt man eine Diskontinuität in der Dilatation, thermoelektrischen Kraft und der spezifischen Wärme. Eine große Zahl von Metallen (Cu, Al, Mg, Pt, Pd, Zn, Ag, Au) zeigen bei niedrigen Temperaturen ähnliche Erscheinungen; wahrscheinlich ändern sie ihre einatomige in eine mehratomige Struktur. Die für Dilatation und elektrischen Widerstand festgestellten Formeln gelten nur oberhalb dieser kritischen Punkte.

Bei den mehratomigen Metallen der zweiten Gruppe (Bi, Sb, Tl, In, As) variiert die Dilatation stärker als bei den einatomigen, aber der elektrische Widerstand folgt der für diese festgestellten Formel. Beim Schmelzen vermindert sich der elektrische Widerstand bei den Metallen (Bi, Sb), welche sich zusammenziehen, vermehrt sich bei denen (Tl), welche sich ausdehnen. Der elektrische Widerstand der metallischen Se und des Te wächst bis zu einer bestimmten Temperatur und vermindert sich dann; er wird wahrscheinlich noch durch andere Faktoren als die Dilatation beeinflußt. Vf. erläutert dies an einem der Literatur entnommenen Zahlenmaterial.

Nach dem Gesetz von MATTHIESSEN (POGG. Ann. 118. 440 [1863]; 122. 47 [1864]): „Unreine Metalle haben einen dem spezifischen Widerstand umgekehrt proportionalen Temperaturkoeffizienten", hat Vf. die Grenzen, gegen welche die spezifischen Widerstände der reinen Metalle wahrscheinlich hinneigen (Näheres s. im Original) auf Grund der in der Literatur enthaltenen Daten berechnet. (Journ. de Chim. physique 5. 609—35. 31/12. [Juli] 1907. Nancy.) GROSCHUFF.

F. Müller, *Über den Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagspannung bei Induktorentladungen.* Vf. hatte die bei Induktorentladungen auftretenden Funkenpotentiale unter Anwendung von Elektroden aus verschiedenen Metallen bestimmt. Die betreffenden Messungen führte er durch Vergleich der beobachteten Funkenlängen mit einer parallel eingeschalteten Meßfunkenstrecke, deren Spannungen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht gleich denjenigen bei statischen Entladungen gemacht wurden. Es ergab sich, daß die Spannungskurven der Induktorentladungen nur bis zu einem individuellen Maximalwert der Funkenlänge mit der Spannungskurve bei statischen Entladungen zusammenfallen. Über diesen Maximalwert der Funkenlänge hinaus verlaufen sie oberhalb der Spannungskurve bei statischen Entladungen, wobei ihre Steigung in der Reihenfolge vom Sn nach Sb, Al, Bi, Pb, Fe, Zn, Cd, Messing, Ag, Pt zunimmt. Bei Elektroden aus verschiedenen Metallen übte den größten Einfluß auf die Durchschlagspannung das Metall der Kathode, was Vf. durch B. von Metalldämpfen zu erklären versucht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. Physik. Teil. 267—79. 21/1.) v. ZAWIDZKI.

Elisabeth Légrády, *Über die sogenannten Moserstrahlen.* Bekanntlich besitzen Metalle und eine Reihe von organischen Stoffen, z. B. Terpentinöl, die Fähigkeit, die photographische Platte zu schwärzen, wie zuerst MOSER gefunden hat. Um über die verschiedenen Hypothesen, die zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellt worden sind, Klarheit zu schaffen, stellt die Verfasserin eine größere Anzahl von Vers. an. Reine, getrocknete Gase rufen keine Schwärzung hervor, ebensowenig die Metalle in völlig trockenem Sauerstoff oder Stickstoff. Dagegen tritt die Wrkg. bei den unedlen Metallen ein, wenn Spuren von Feuchtigkeit zugegen sind, und ebenso in Wasserstoff, auch wenn dieser trocken ist. Der letzte Vers. beweist, daß die Schwärzung nicht auf der B. von Wasserstoffsuperoxyd beruhen kann, vielmehr muß den Metallen die Fähigkeit zugesprochen werden, Wasserstoff zu ionisieren u. dadurch auf die Platte zu wirken, sowohl wenn sie den Wasserstoff aus Wasserdampf entwickeln, wie in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff. Eine direkte Strahlung der Metalle findet nicht statt, wie Vers. mit zwischengeschobenen

Glimmerblättchen beweisen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 60—67. Februar 1908. [15/9. 1907.] Budapest. 2. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

A. Werner, *Das photographische Reziprositätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen* (vgl. S. 326). Unter dem photographischen Reziprositätsgesetz versteht man das Gesetz, daß die Schwärzung der Bromsilbergelatine der auffallenden Lichtmenge proportional ist. Das Gesetz gilt jedoch nicht streng, sondern die Bromsilbergelatine nutzt die auffallende Lichtintensität um so schlechter aus, je langsamer diese auffällt. Nach SCHWARZSCHILD entsprechen gleiche Schwärzungen gleichen Produkten $I.t.^{\vartheta}$, wenn ϑ eine Konstante bedeutet, die allerdings für gewöhnliche Platten nahezu 1 ist. Der Vf. untersucht die Gültigkeit dieser Beziehung und die Zahlenwerte für ϑ für eine Reihe von sensibilisierten Platten und erhält Werte, die bei den verschiedenen Platten zwischen 0,85 und 0,78 schwanken. Als Lichtquelle diente das durch ein Gelbfilter hindurchgehende Licht einer Osmiumlampe, die Schwärzung wurde colorimetrisch gemessen. Für Platten derselben Packung ist ϑ eine Konstante, doch hängt ihr Wert von dem Alter der Platten und der Beschaffenheit der Emulsion ab. Mit wachsender Temperatur des Entwicklers nimmt ϑ bedeutend ab, ebenso mit der Dauer der Entwicklung. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 25—29. Jan. 1908. [15/8. 1907.] Kiel. Physik. Inst.) SACKUR.

Max Trautz, *Über die Herstellbarkeit photochemischer Systeme, die bis auf unmeßbar kleine Größen 2. Ordnung homogen sind.* Da die Lichtintensität im Inneren einer Lsg. mit wachsender Schichtdicke abnimmt, und die photochemische Wrkg. der Absorption proportinal ist, so ist eine bestrahlte Lsg. photochemisch stets inhomogen. Der Vf. zeigt durch theoretische Betrachtungen, daß sich Lsgg. nach 2 Methoden nahezu homogen machen lassen, nämlich erstens durch Doppelbeleuchtung von beiden Seiten und zweitens mit Hilfe von konvergentem Licht. Die Einzelheiten der Überlegungen müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 29—33. Jan. 1908. [11/9. 1907.] Freiburg i. B. Physik.-Chem. Inst.) SACKUR.

H. Kayser, *Zur Hypothese der geschichteten Struktur der Bogenflamme.* PUCCIANTI hat (Nuovo Cimento [5] **14**. 14) einige Einwände gegen die Arbeit von KAYSER u. LI FO KI (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **5**. 181; C. **1907**. II. 371) erhoben. Der Vf. sucht den Nachweis zu führen, daß dieselben unberechtigt sind, und daß auch die Aufnahmen von PUCCIANTI im Einklang mit den Anschauungen des Vfs. und nicht mit denen von LENARD stehen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 68—71. Febr. 1908. [14/12. 1907.] Bonn.) SACKUR.

Charles Henry, *Spektrophotometrie, Viscosimetrie und elektrische Ladung der Lösungen.* Bei der spektrophotometrischen Beobachtung des Einflusses kleiner Mengen von Chlorwasser auf Lsgg. von *Methylenblau* (kolloidal), von *Auramin* und *Ponceau* zeigt sich, daß Cl in kleinen Mengen die unreinen Farben lebhafter macht, in großen Mengen hingegen die Intensität der hauptsächlichsten Wellenlängen vermindert, indem sich die ursprüngliche Farbe nach den Wellenlängen hin, welche die geringste Intensität in der ursprünglichen Farbe hatten, verschiebt. Diese Aufhellung durch Chlorwasser beruht nach dem Vf. auf dem Auftreten von Partikeln, deren Dimensionen kleiner als die Wellenlängen sind. Eine Reihe von Farbstoffen, deren Viscositäten durch SS. wachsen, während ihre Aggregate an Volumen zunehmen, gibt negativ geladene Lsgg., andere, deren Viscositäten unter Abnahme

des Volumens ihrer Aggregate größer werden, geben positive Lagg. Die spektrophotometrisch nachweisbaren Veränderungen der Größe der Molekularaggregate lassen sich durch Viscositätsmessungen bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1415—17. [30/12.* 1907.].) LÖB.

Iwan Teletow, *Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen: Vergleich der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse.* (Vgl. BREDIG, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 581; C. **1906**. II. 1039) Nach der Theorie von NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 52; C. **1904**. I. 853) wird die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen hauptsächlich auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt, die sich in einer der festen Phase adhärierenden Schicht abspielen. Auch heterogene katalytische Rkk. sollen demselben Gesetz unterworfen sein. Vf. hatte sich die Aufgabe gestellt, diesen letzteren Satz experimentell zu prüfen, und zu dem Zwecke unterwarf er die Zers. des Wasserstoffperoxyds durch Platinblech einer eingehenden Unters. Nachdem zunächst festgestellt wurde, daß H_2O_2 durch blankes Platinblech nur sehr langsam zersetzt wird, wurde platiniertes Platinblech als Katalysator angewandt. Bei konstanter Temperatur, konstanter Platinoberfläche, konstantem Flüssigkeitsvolumen und konstanter Rührgeschwindigkeit verläuft die Zers. des H_2O_2 nach dem **Reaktionsgesetz erster Ordnung**. Wie kolloidales Platin ist auch Platinblech „vergiftbar". Eine Behandlung mit kons. h. H_2SO_4 macht es wieder wirksam. Durch Zusätze von Alkali wird die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 in derselben Art und Weise wie bei organischen und anorganischen Fermenten beeinflußt. Kleine Alkalimengen wirken beschleunigend, und diese Beschleunigung geht durch ein Maximum. Zum Unterschied von kolloidalem Platin bleibt aber die Ordnung der Rk. unverändert. — *Essigsäurezusätze* wirken verzögernd.

Weiter wurde festgestellt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 direkt proportional der Platinoberfläche und umgekehrt proportional dem Volumen der Lsg. ist. Ebenso wie bei heterogenen Rkk. ist sie annähernd proportional der $^2/_3$ Potenz der Rührgeschwindigkeit. Sonst noch fällt sie mit zunehmendem Abstand des katalysierenden Bleches von dem Rührer. — Ihr Temperaturkoeffizient in dem Intervall 25—55° beträgt 2,8% pro Grad, unterscheidet sich also wesentlich von den von BREDIG (Anorganische Fermente 1901) bei der Kolloidkatalyse gefundenen Werten und stimmt annähernd mit den von BRUNNER (Dissert. 1903) bei der Auflösungsgeschwindigkeit der Benzoesäure beobachteten. Auffallend ist es, daß dieser Temperaturkoeffizient ganz in die Größenordnung des Temperaturkoeffizienten der Diffusionskonstante starker Elektrolyte fällt. Vergrößerung der Zähigkeit des Mediums wirkt verzögernd auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2, jedoch bedeutend schwächer als bei der Katalyse mit kolloidalem Platin. Ultramikroskopische Unterss. haben gezeigt, daß dieser Unterschied dadurch bedingt wird, daß die Eigenbewegung der Teilchen des kolloidalen Platins durch Temperatursteigung vermehrt und durch Erhöhung der Viscosität vermindert wird.

Auf Grund all dieser Daten schließt Vf., daß die katalytische Zers. des Wasserstoffperoxyds durch Platinblech auf einen Diffusionsvorgang, welcher sich in der das feste Platin umgebenden Flüssigkeitsschicht abspielt, zurückzuführen ist. Die Dicke dieser Schicht ist eine Funktion der Rührgeschwindigkeit, der Zähigkeit des Mediums und naturgemäß auch der Temperatur. Für die Temperatur von 25° und die Tourenzahl 250 des Rührers berechnet Vf. aus seinen Verss. die Dicke dieser adhärierenden Flüssigkeitsschicht zu δ = 0,014 mm; dagegen aus analogen Verss. von HENRI (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 790; C. **1906**. I. 7) mit kolloidalem Platin zu δ = 0,065 mm.

Zuletzt hatte Vf. Zersetzungsverss. mit iridiumfreiem Platinblech angestellt,

welche dieselbe Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten wie bei gewöhnlichem Platin ergaben. Solche Bleche zeigten aber eine sehr wechselnde Aktivität. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1358—79. 2/2. Heidelberg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

H. Lüdtke, *Ein Farbengalvanoskop.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (S. 204) Mitteilung einer Reihe weiterer Verwendungen des Galvanoskops. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 10—17. Jan. Altona a. Elbe.) LEIMBACH.

D. von Hagen, *Ein Apparat zur Demonstration der Beziehungen zwischen Volumen, Druck und Temperatur der Gase.* Ein hohes U-Rohr, einerseits, wo es für die Aufnahme des Gases bestimmt ist, mit einem Glashahn verschließbar, steht durch eine an seiner Biegung angeschmolzene kurze Hahnglasröhre u. einen starken Schlauch mit einem mit Hg gefüllten Gefäß in Verb. und ist von einem weiten Glasmantel umschlossen, durch den man heiße Dämpfe streichen lassen kann. Vf. bestätigt damit die Zustandsgleichung der Gase, die einzelnen Gasgesetze u. leitet die Zustandsgleichung ab. Den App. fertigt die Firma FERD. ERNECKE, Berlin an. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 29—32. Jan. Barmen.) LEIMBACH.

Gustav Meyer, *Einfacher Nachweis der durch den elektrischen Funken in Luft gebildeten Salpetersäure.* Daß gerade HNO_3 vom elektrischen Funken in Luft gebildet wird, zeigt ein mit alkoh. Diphenylaminlsg. gefärbter Streifen Filtrierpapier, weil er an der Durchschlagsstelle des Funkens einen gelben Hof bildet, der am Rande nach längerer Einw. blau wird, analog dem Verhalten von verd. HNO_3. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 40. Jan. Görlitz.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

G. Pellini und **L. Pegoraro**, *Konstitution der Fluorwasserstoffsäure.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 1—8. — C. **1907**. II. 1386.) ROTH-Cöthen.

Julius Tafel, *Reduktion von Hydroxylamin an Kupferkathoden.* Durch ein Referat der Chemiker-Zeitung (Chem.-Ztg. **32**. 92) über einen Vortrag von HARRISON E. PATTEN könnte der Eindruck hervorgerufen werden, als habe der Vf. bei seinen Unterss. über die Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden die B. von NH_3 übersehen. Vf. hat jedoch nur festgestellt, daß bei den von ihm gewählten Bedingungen (kräftige Ströme u. 50%ig. bis höchstens 20%ig. H_2SO_4) eine Reduktion des Hydroxylamins nicht stattfände. Durch neuere Verss. (S. 597) wird die Beobachtung nicht widerlegt u. nichts an der Tatsache geändert, daß HNO_3 in Ggw. reichlicher Mengen H_2SO_4 an einer Hg-Kathode hauptsächlich Hydroxylamin liefert unter den gleichen Bedingungen, unter denen sie an Kupfer fast völlig zu NH_3 reduziert wird, während fertiges Hydroxylaminsalz andererseits von einer Hg-Kathode langsam weiter reduziert wird, aber an einer Kupferelektrode unangegriffen bleibt. Über den vom Vf. gezogenen Schluß, daß die elektrische Reduktion der Salpetersäure zu NH_3 von Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führt, sollen weitere Unterss. Aufklärung bringen. (Chem.-Ztg. **32**. 135. 8/2. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Alfred Stock, *Über den Hittorfschen Phosphor; Bemerkungen zu einer Arbeit des Herrn G. Linck* (cf. S. 708). Vf. weist darauf hin, daß er bereits früher gemeinsam mit O. JOHANNSEN (cf. Diss. Berlin 1904) die Beobachtung machte, daß der HITTORFsche Phosphor nicht hexagonal-hemiedrisch, sondern optisch zweiachsig

und wahrscheinlich monoklin sei. Die Darst. dieses P wird sehr verbessert, wenn das Pb, in welchem der P gel. wurde, elektrolytisch entfernt wird. Dann wendet sich Vf. gegen die Unterstellung, das *gelbe Arsen* als „ERDMANNsche Modifikation" bezeichnet zu haben. Auch die Ansicht von LINCK, das *gelbe Antimon* sei gelbdurchsichtig und regulär krystallisiert, stützt sich nach Vf. nicht auf Literaturangaben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 250—51. 8/2. [23/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Albert Colson, *Über die Umwandlungen der Auflösungen des gelben Phosphors in roten.* Während für die Umwandlung des isolierten weißen P in roten bei 230° der Dampfdruck für die Umwandlungsgeschwindigkeit nach LEMOINE maßgebend ist, tritt in Lsgg. an seine Stelle die molekulare Konzentration oder der osmotische Druck. Beweisend hierfür ist, daß die Umwandlung bei sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur steigt. So verwandelt sich weißer P in Terpentinöl bei 285—290° in 8—10 Std. in roten um, während bei 230—235° in 52 Stdn. keine Umwandlung eintritt. Der Einfluß der Konzentration ergab sich aus dem Vergleich einer CS_2-Lsg., die 90 g im l enthielt, mit einer Terpentinlsg., die 25 g im l enthielt. Erstere hatte in 15 Stunden bei 260—265° reichlich roten P geliefert, letztere in 40 Stunden nicht. Dieser Einfluß der Konzentration erwies sich als unabhängig vom Lösungsmittel. P ohne Lösungsmittel wandelt sich bei Temperaturen, bei denen in Ggw. von Lösungsmitteln B. von rotem P bereits eintritt, noch nicht um. Der Dampfdruck des P in solchen Lsgg. kann geringer sein, als der, bei dem die Verwandlung des isolierten weißen P in roten erst vor sich gehen kann. Die Ggw. des Lösungsmittels erleichtert also die Umwandlung. Terpentinöl reagiert mit P bei 260° nicht; bei 0° scheidet sich aus einer bei 25° gesättigten Lsg. weißer P in Krystallen aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 71—73. [13/1.*].) LÖB.

M. Dukelski, *Gleichgewichte in wässerigen Lösungen von Boraten.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 975—88. 21/1. — C. **1906**. II. 1036; **1907**. II. 373.) V. ZAWIDZKI.

Thomas Vipond Barker, *Notiz über Jodate und Perjodate der Alkalimetalle und des Ammoniums. Rubidiumjodat*, $RbJO_3$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine h., kons. Lsg. von Rubidiumjodid und -hydroxyd als krystallinischer Nd.; D^{16}_4. 4,559; 100 Tle. W. lösen bei 23° 2,1 Tle. Salz. — *Caesiumjodat*, $CsJO_3$, wird analog dargestellt; D^{16}_4. 4,831; 100 Tle. W. lösen bei 24° 2,6 Tle. Kalium-, Rubidium- und Caesiumjodat bilden eine isomorphe Gruppe, deren scheinbar würfelförmige Krystalle aus vier monoklinen Durchdringungszwillingen aufgebaut sind. — *Kaliumperjodat*, KJO_4, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine h., stark alkal. Lsg. des Jodates; D^{15}_4. 3,618; 100 Tle. W. lösen bei 13° 0,66 Tle.; D^{13}_4. der gesättigten Lsg. 1,0051. — *Rubidiumperjodat*, $RbJO_4$, analog erhalten, bildet tetragonale, dem K-Salz isomorphe Krystalle; D^{16}_4. 3,918; 100 Tle. W. lösen bei 13° 0,65 Tle. Salz; D^{16}_4. der gesättigten Lsg. 1,0052. — *Caesiumperjodat*, $CsJO_4$ (Darst. nach WELLS, Amer. Chem. Journ. **26**. 278; C. **1901**. II. 908), rhombische Tafeln; D^{15}_4. 4,259; 100 Tle. W. lösen bei 15° 2,15 Tle. Salz; D^{15}_4. der gesättigten Lsg. 1,0166. — *Ammoniumperjodat*, NH_4JO_4, aus Ammoniak und Überjodsäure in wss. Lsg., isomorph mit dem K- und Rb-Salz; D^{16}_4. 3,056; 100 Tle. W. lösen bei 16° 2,7 Tle. Salz; D^{16}_4. der gesättigten Lsg. 1,0178. — *Natriumperjodat*, wasserfrei, $NaJO_4$, mit dem NH_4-Salz isomorph; D^{16}_4. 3,865; oder $NaJO_4 + 3H_2O$, rhomboedrische Krystalle; D^{16}_4. 3,219. Die isomorphe Gruppe der Perjodate zeigt ganz ähnliche Krystallformen wie die Mineralien der Scheelitgruppe, was auf die typisch ähnliche Konstitution zurückzuführen ist; sie umfaßt, da nach RAMMELSBERG auch Lithium- und Silberperjodat zu ihr gehören, den größeren Teil der Metalle der

ersten Gruppe. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 305. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 15—17. Januar. Oxford. Univ. Museum. Mineral. Departm.) FRANZ.

Camille Matignon, *Bildung und Darstellung des Aluminiumcarbids.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 2025.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Darst. des Carbids auf synthetischem Wege entsteht stets *Aluminiumnitrid* in den der Oberfläche der M. v. Teilen. Die Zers. des Carbids mit W. liefert dann Ammoniak, das aber einen Aminogeruch besitzt. Es geht hieraus hervor, daß in Ggw. von N der C und das Al fähig sind, eine Kohlenstoffstickstoffverb. einzugehen, aus der durch Einw. von W. Amine frei gemacht werden. (Vgl. hierzu FICHTER, Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 322; C. **1907**. II. 667.) — Vf. beabsichtigt, die Darst. des Aluminiumcarbids aus Al u. Chlorkohlenstoffverbb. weiter zu studieren. (Chem.-Ztg. **32**. 53—54. 15/1.; Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 276—88. Februar.) DÜSTERBEHN.

C. James, *Die Bromate der seltenen Erden. I. Teil. Eine neue Methode der Trennung für die Yttriumerden.* Vf. bespricht kurz die bekannten Methoden und berichtet über Verss., die dartun sollten, welche Salze bei fraktionierter Krystallisation die günstigsten Trennungsergebnisse lieferten. Er fand, daß die Bromate am geeignetsten seien. Diese erhält er mit Bariumbromat, das durch Umsetzung von Kaliumbromat mit $BaCl_2$ in kochenden Lagg. entsteht u. durch Umsetzung mit den schwefelsauren Salzen der seltenen Erden diese zu Bromaten überführt. Bei deren fraktionierter Krystallisation ordnen sich die Verbb. nach folgender Reihe: *Samarium* (Europium, Gadolinium), *Terbium*, *Yttrium*, *Dysprosium*, *Holmium*, *Erbium*, *Thulium*, *Ytterbium*; sie ist der der Oxalate in Ammoniumoxalat ähnlich, jedoch von der Äthylsulfatreihe wesentlich verschieden. Verb. mit der Bromatmethode würde daher von Nutzen sein. Bemerkenswert ist für die letztere die schnelle Trennung von Thulium u. Erbium. Auch Dysprosium u. Holmium trennen sich verhältnismäßig leicht von Erbium. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 182—87; Chem. News **97**. 61—62. 7/2. 1908. [18/11. 1907.] Durham. New-Hampshire College) MEUSSER.

Jean Becquerel, *Über die Veränderungen der Absorptionsstreifen der Salze des Didyms und des Erbiums in einem magnetischen Feld.* Die Veränderung der Absorptionsstreifen im magnetischen Feld ist eine verschiedenen festen und gelösten Salzen zukommende Eigenschaft, wenn man durch Temperaturerniedrigung für genügende Feinheit der Linien sorgt. Die Größe der Verschiebung im magnetischen Feld scheint eine charakteristische Eigenschaft des oscillierenden Systems zu sein. Einige Versuchsresultate wurden mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1412—15. [30/12. 1907*.].) LÖB.

K. A. Hofmann und **O. Burger**, *Das Neo-Erbium.* Anschließend an die Unterss. von NILSON und KRÜSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1887**. 2134) haben Vff. festgestellt, wie weit man die Zerlegung treiben kann, um möglichst einheitliche Präparate von *Neo-Erbium* zu gewinnen. An Stelle der Fraktionierung mit salzsaurem Anilin, durch welche sich das Holmium nicht entfernen läßt, benutzt man zweckmäßig eine Behandlung mit kons. K_2SO_4-Lsg., wodurch aus den ll. Anteilen die Holmiumlinien 640 und 536 fast ganz, die Samariumlinien völlig zum Verschwinden gebracht werden. Die Beseitigung stärker basischer Erden gelingt durch Abdampfen der Nitratlsgg. mit überschüssigem Natriumnitrit und Aufnehmen mit W., wobei Erbiumhydroxyd größtenteils zurückbleibt. Nachdem aus dem so erhaltenen Präparat noch durch teilweise Krystallisation der Formiate mit den wl. Anteilen die Reste von Terbinerden entfernt worden waren, zeigte das Bogen-

spektrum (aufgenommen von G. EBERHARD) neben Spuren von Yttrium und Ytterbium nur noch geringe Beimengung von Thulium, Neoholmium und Dysprosium. Durch sehr allmähliche, fraktionierte Fällung mit verd. NH_3 gelang es, die Absorptionsstreifen des Thuliums völlig zum Verschwinden zu bringen.

Zur Abscheidung von Dysprosium und Neoholmium erwies sich die teilweise Äthylsulfatkrystallisation (URBAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 785) als sehr brauchbar. Die ll. Krystalle und die Mutterlauge enthielten kein Dysprosium mehr und zeigten nur noch in höchst kons. Nitratlsgg. Spuren der Holmiumlinien; beide erwiesen sich als identisch. — Dieses Material zeigt bei fraktionierter NH_3-Fällung, Nitritsers. und der teilweisen Ammoniumcarbonatlsg. keine weitere Zerlegbarkeit mehr. Gleichfalls einheitlich erweist sich das Prod. bei Anwendung des Verf. zur Trennung der Yttererden durch Krystallisation der Ammoniumdoppeloxalate, das sich auch hervorragend zur Scheidung von Holmium und Erbium eignet. — Das Äquivalentgewicht wurde mittels der Sulfatmethode bestimmt. Bei 580° erhält man in kürzester Zeit Gewichtskonstanz; bei 850° tritt ein zweiter Haltepunkt in der Zus. des Sulfats auf, der dem *basischen Sals* $(ErO)_2SO_4$ entspricht. Das gefundene Atomgewicht (für dreiwertiges Metall) schwankte zwischen 167,28 und 167,43. Die D^{15}. der aus dem Sulfat bei 1100° erhaltenen Erde beträgt 8,616. — Vff. geben Abbildungen der Absorptionsspektra einer Nitratlsg. und einer Lsg. des Oxalats in ammoniakalischem NH_4-Carbonat und erörtern dieselben. Nach Art eines Glühstrumpfes präpariertes Oxyd gibt Emissionsbanden, deren Lage mit dem Spektrum der Nitratlsg. ziemlich übereinstimmt. Läßt man das durch eine Quarzlinse kons. Kraterlicht einer Bogenlampe auf das Oxyd fallen, so erscheinen sehr zahlreiche, scharfe Absorptionslinien, welche die Umkehrung der Emissionsbanden vorstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 308—12. 8/2. [11/1.] München. Chem. Lab. der K. Akad. der Wiss.) JOST.

I. Bellucci und **F. Carnevali**, *Über die Molekulargröße der Ferronitrosulfüre.* IV. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 63—70. — C. **1908**. I. 213.) ROTH-Cöthen.

W. Zubkowskaja, *Gleichgewichtsbedingungen der Dreikomponentensysteme: Zinksulfat, Ammoniak und Wasser.* Vf. hatte die Systeme aus $ZnSO_4$, NH_3 u. H_2O nach der KURILOWschen Methode (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 209; C. **1906**. I. 1312) untersucht und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen: 1. Der Übergang aus dem Gebiete der steigenden in dasjenige der abnehmenden Ndd. erfolgt entsprechend der KURILOWschen Auffassung über die Kontinuität des Überganges der Krystalloide zu den Kolloiden. — 2. Aus allen sogen. basischen $ZnSO_4$-Salzen stellt nur $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ eine chemische Verb. dar, dagegen alle übrigen sind Additionsprodd. oder deren Gemische mit den Gels. — 3. Der Charakter der Absorption des Ammoniaks im Gebiete der abnehmenden Ndd. läßt vermuten, daß in Ggw. eines kolloidalen Bodenkörpers die Lösungsgeschwindigkeit des Kolloids diejenige der adsorbierten Krystalloide übertrifft. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 989—1000. 21/1. Ekaterinoslaw. Bergakad.) V. ZAWIDZKI.

B. Szilard, *Über heterogene kolloide Hydroxyde des Uranyls, Thoriums, Zirkoniums, Bleis, Yttriums, Eisens und Kupfers* (cf. S. 607). Die elektrolythaltigen Kolloide teilt Vf. in solche, deren Elektrolyt dasselbe Metall wie der peptonisierte Stoff enthält, „homogene", und in solche, deren Elektrolyt ein anderes Metall enthält, „heterogene" Kolloide. Bei den letzteren ist Isomerie möglich, z. B. uranylnitrathaltiges Thoriumhydroxyd und thoriumnitrathaltiges Uranylhydroxyd. Die Darst. ist dieselbe wie bei den homogenen. Die heterogenen Kolloide sind typische, meist nicht reversible Kolloide; ihre Lagg. lassen sich mit A. mischen,

der Wärme oder dem Licht aussetzen, ohne sich zu ändern. Ein einmal peptonisierter Stoff ändert sich nicht unter dem Einfluß eines neuen peptonisierenden Stoffes (wenn letzterer die peptonisierte Lsg. nicht fällt); oder: ein peptonisierender oder peptonisierter Stoff kann nicht an die Stelle eines andern schon mit einem Kolloid verbundenen Stoffes treten.

Durch Uranylnitrat peptonisiertes Zirkoniumhydroxyd. Milchige, gelbliche, stark opalescierende, sehr stabile Lsg. — *Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Uranylhydroxyd.* Die filtrierte Lsg. ist grünlichgelb, völlig klar, sehr stabil. Ein Teil des gelösten Stoffes wandert durch Membrane. — *Durch Uranylsalze peptonisiertes Thoriumhydroxyd.* Glänzend rote (beim Nitrat) oder gelbrote (Chlorid), fluorescierende, stabile Lsg.; die Intensität der Färbung hängt nicht von der Menge des Uransalzes, sondern von der des Hydroxyds, sowie von der Art des Anions ab. Ein geringer Überschuß des Hydroxyds bewirkt Fällung. Bei 200° und 15 Atm. fällt ein schwerer, rötlicher, leicht abfiltrierbarer Nd. (der beim Waschen mit W. oder A. eine nicht klare kolloidale Lsg. gibt). Kons. NH_3 fällt die Lsg. H_2O_2 nicht, färbt aber die Lsg. dunkler unter Entbinden von ozonisiertem O_2. $KMnO_4$ wirkt nicht ein. $AgNO_3$ trübt die mit Uranylchlorid hergestellte Lsg. erst nach einigen Sekunden langsam. Ferrocyankalium fällt die Lsg., ohne sogleich die Uranylrk. zu geben. Der Trockenrückstand der Kolloidlsg. (kleine, glänzend rote, anch u. Mk. amorphe, transparente Fragmente, unl. in W. u. in A., swl. in verd. SS. (in HNO_3 ll.) zu dem entsprechenden Salze, beim Erhitzen erst bräunlich, zuletzt glänzend schwarz und glasartig, und dann selbst in h. kons. SS. und in Königswasser unl.) zerbricht, auf W. geworfen, unter scharfem Zischen u. Entweichen einer bestimmten Menge Gas in kleine Stücke.

Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Bleihydroxyd. Fügt man bei der Darst. Bleihydroxyd (man kann auch Carbonat verwenden) im Überschuß hinzu, so fällt Thoriumhydroxyd, während Bleinitrat in Lsg. bleibt. Die (ohne Überschuß) an Hydroxyd gesättigte Lsg. scheidet beim Konzentrieren, sowie Zusatz von A. Bleinitrat aus. Es bleibt eine kolloide Lsg. von saurer Rk. (Trockenrückstand kleine glänzende, glasartige Lamellen, ll. in W. u. A.), welche die Rkk. des Pb gibt u. nicht die typischer Kolloide. — Ferner stellte Vf. dar: *durch Thoriumnitrat peptonisiertes Eisen-*, sowie *Yttriumhydroxyd.* — *Durch Thorium-* oder *Uranylnitrat peptonisiertes Kupferhydroxyd.* Blaue oder grüne Lsgg. (Journ. de Chim. physique **5**. 636—46. 31/12. 1907.) GROSCHUFF.

G. Pellini, *Über das Quecksilberperoxyd.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 71—75. — C. **1907**. II. 1683.) ROTH-Cöthen.

M. Dukelski, *Bildung basischer Oxychloride des Quecksilbers.* Bei *Einw. von Boraxlösungen auf Quecksilberchlorid* bilden sich verschiedene basische Oxychloride des Quecksilbers, von welchen das Oxychlorid $4HgO, HgCl_2$ in zwei polymorphen Modifikationen, nämlich in Gestalt dunkelbrauner Nadeln u. in goldfarbigen Schuppen erhalten wurde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. **39**. 988—89. 21/1. Kiew. Polytechn. Phys. Chem. Lab.) v. ZAWIDZKI.

H. Gaudechon, *Thermochemische Daten für Chlorderivate der Millonschen Base.* Dieselben beziehen sich auf die Hydrate des Dimercuriammoniumchlorids und die Verbb. $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl$ u. $NHg_2Cl \cdot 3NH_4Cl$. Vf. beschreibt die Bereitung, Analysen und Eigenschaften dieser Körper und gibt Messungen der Neutralisationswärmen, nach denen die MILLONsche Base stärker als HgO u. NH_3 u. den stärksten Basen anzureihen ist. Ferner wird die Wrkg. kons. HCl auf die Base thermochemisch studiert und aus dem Verhalten der oben erwähnten Derivate der Schluß gezogen,

daß es sich um wahre Doppelsalze handelt. Bezüglich der einzelnen Zahlenwerte sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1421—25. [30/12. 1907*.].) LÖB.

Alfred Ditte, *Untersuchungen über die Sulfide und Doppelsulfide.* Mercurisulfid. Gefälltes *Mercurisulfid* löst sich in Berührung mit einer Lsg. von *Kaliumsulfid* immer in bestimmter Menge; in verd. Lsgg. tritt auch nach mehreren Monaten keine Änderung ein; überschreitet aber die Fl. einen bestimmten Konzentrationsgrad, so verwandelt sich, je höher die Temperatur ist, um so rascher, das überschüssige HgS in schwarze Nadeln des *Mercurikaliumsulfids*, $5\,HgS, K_2S, 5\,H_2O$. Erreicht die K_2S-Lsg. einen noch höheren Konzentrationsgrad, so bilden sich an Stelle des einfachen HgS weiße, durchsichtige und glänzende Nadeln des *Doppelsulfids* $HgS, K_2S, 7\,H_2O$. In w. Lsg. verwandelt sich HgS unter beträchtlicher Wärmeentw. in goldgelbe, glänzende Flitter von HgS, K_2S, H_2O. Das Doppelsulfid HgS, K_2S löst sich ohne Zers. in einer konz. Alkalisulfidlsg., beim Verdünnen der Lsg. wird es jedoch augenblicklich zerstört unter B. von schwarzem, amorphem HgS. Erhitzt man die Lsg. unter Zusatz von W., so trübt sie sich und scheidet einen Nd. der Verb. $5\,HgS, K_2S, 5\,H_2O$ aus, der um so reichlicher ist, je höher man erhitzt hat; beim Abkühlen und Schütteln löst sich dieser Nd. wieder. In W. ist die Verb. $5\,HgS, K_2S, 5\,H_2O$ nicht merklich l., wird aber von einer großen Menge und besonders rasch von h. kochendem zers. unter Trübung der Krystalle und Abscheidung von schwarzem, amorphem HgS. Unter Benutzung dieses Verhaltens kann man mit der gleichen Alkalilsg., die ein wenig reicher ist an K_2S als diejenige, welche in der Kälte das Salz $HgS, K_2S, 7\,H_2O$ zers., je nach der Wahl der Temperatur zum einen oder anderen dieser Doppelsalze gelangen. Gibt man zu einer k. Lsg. der Krystalle des Doppelsalzes $HgS, K_2S, 7\,H_2O$ einen Überschuß von HgS, so enthält die Fl. nur mehr schwarze Nadeln der Verb. $5\,HgS, K_2S, 5\,H_2O$. Letztere bildet sich immer in einer alkal. Fl. von bestimmter Konzentration, die zu arm ist an Alkalisulfid, um die B. der Verb. $HgS, K_2S, 7\,H_2O$ zu ermöglichen; sie kann außer in schwarzen auch in roten Nadeln erhalten werden. Erhitzt man z. B. eine klare Lsg. von 1000 g H_2O, 426 g K_2S und 547 g HgS über der Flamme, so trübt sie sich gegen 35° und scheidet schwarze Nadeln aus, deren Menge mit der Temperatur steigt. Erhitzt man jedoch im Wasserbad vorsichtig, oder fügt man eine Spur Zinnober zu, so erhält man zugleich mit den schwarzen Nadeln je nach der Konzentration und Temperatur feuerrote bis zinnoberrote Nadeln. Die roten Nadeln bilden sich bisweilen spontan, wenn man z. B. in einem geschlossenen Kolben eine Lsg. von K_2S mit schwarzen Nadeln sich selbst überläßt; sie sind in der Kälte in Ggw. der alkal. Fl. beständig, beim Erhitzen oder Kochen (Konzentrieren) der Lsg. verwandeln sie sich in schwarze Krystalle. Sättigt man eine konz. K_2S-Lsg. mit Zinnober in der Kälte, fügt einen Überschuß des letzteren zu und erhitzt allmählich, so löst sich der Zinnober immer von neuem, je höher die Temperatur steigt, und der nicht gelöste wandelt sich um in voluminösere, rote Nadeln. Ist die Umwandlung vollständig, und erhitzt man die Fl. weiter, so wandeln sich die roten Nadeln mehr und mehr und schließlich vollständig in schwarze um. Enthält die Alkalisulfidlsg. bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Menge des Doppelsalzes $HgS, K_2S, 7\,H_2O$, so gibt sie beim Kochen nicht nur die Verbindung $5\,HgS, K_2S, 5\,H_2O$, sondern diese zers. sich teilweise selbst unter B. von krystallisiertem HgS (hexagonalen Plättchen oder kursen Prismen); beim Konzentrieren verschwinden diese, und es bleibt allein die Verb. $5\,HgS, K_2S, 5\,H_2O$. Beide setzen sich mit der gleichen Farbe ab entweder als rote, lange und dünne Nadeln der Verb. $5\,HgS, K_2S, 5\,H_2O$ und rhomboide, durchsichtige, rote Plättchen von HgS, oder beide sind schwarz.

Diese Beobachtungen erklären die Vorgänge bei der *technischen Herstellung des Zinnobers*. Nach einem Verf. digeriert man schwarzes HgS mit einer alkal. Schwefel- oder Kaliumpolysulfidlsg., wobei die Temperatur 45° nicht überschreiten darf. Nach einiger Zeit beginnt der Nd. rot zu werden, und wenn er die gewünschte Nuance hat, dekantiert man und wäscht. Es bildet sich eine bestimmte Menge der Verb. $5HgS, K_2S, 5H_2O$, welche sich, wenn sich die Temperatur etwas erhöht, zum Teil zers. in rotes, krystallisiertes HgS (vgl. oben). Kühlt sich die Fl. wieder ab, bildet sich Doppelsulfid aus amorphem, leicht angreifbarem Sulfid; neues Erhitzen zers. wieder einen Teil dieser Doppelverb. unter B. von roten Krystallen, und diese Vorgänge setzen sich fort, so daß mit einer kleinen Menge Doppelsulfid amorphes Sulfid vollständig in mkr. Krystalle von Zinnober umgewandelt werden kann. — Auf nassem Wege erhält man (reinere) Zinnoberkrystalle, wenn man einen Überschuß von HgS mit einer Lsg. von K_2S vermischt, die zu verdünnt ist, um es in Nadeln des Doppelsulfids zu verwandeln, und dieses Gemisch in einem verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Temperaturschwankungen bei Tag und Nacht genügen, um nach und nach Lsg. und Absetzen des HgS zu bewirken.

Stannosulfid. *Stannosulfid*, SnS, entsteht, wenn man ein Gemisch gleicher Atome von S und Sn-Streifen erwärmt und nach dem Abkühlen neuerdings mit S auf Rotglut erhitzt. Zur Reinigung erhitzt man es in einem Porzellanrohr im H-Strom auf lebhafte Rotglut; es sublimiert dann in dünnen, glänzenden Rauten, deren Winkel nahezu 90° ist; es hat einen bläulichen, bleiglanzähnlichen Metallglanz, ist weich, leicht zerbrechlich, sein Bruch ist blätterig und glänzend; es färbt ab wie Graphit und Molybdänglanz, schmilzt bei Rotglut und vergrößert beim Erstarren sein Volumen beträchtlich. D^0. 5,0802. Bei Dunkelrotglut, reichlich bei lebhafter Rotglut, stößt es grüne Dämpfe aus (wie die Tl-Linie). Ein Teil der Dämpfe dissoziiert — je höher die Temperatur ist, um so stärker — unter Freiwerden von S, der sich mit darüber geleitetem H zu H_2S verbindet, während sich Sn in feinen Tropfen im Schiffchen absetzt. *Zinn* selbst *zersetzt Schwefelwasserstoff*, sehr leicht schon bei 100°, bei seiner Schmelztemperatur noch stärker in H unter B. eines Beschlages von SnS. — Stannosulfid reagiert nicht und löst sich nicht in merklicher Menge in K_2S-Lsgg.; bei genügender Konzentration der K_2S-Lsg. zers. sich SnS analog dem SnO in $Sn + SnS_2$, und letsteres gibt mit K_2S ein *Kaliumsulfostannat*. Die Zerlegung von $2SnS$ in $Sn + SnS_2$ geschieht um so rascher, je konzentrierter und heißer die Fl. ist, ist aber nicht immer vollständig. Bei sehr kons. K_2S-Lsg. greift das sich abscheidende Sn langsam auch K_2S an unter B. von KOH und H ($Sn + 3K_2S + 2H_2O = SnS_2, K_2S + 2K_2O + H_2$). In Ggw. von Luft löst K_2S selbst in verd. Zustand ein wenig SnS auf, aber auf Kosten des O, der SnS in SnS_2 überführt, das dann in K_2S l. ist; gleichzeitig bildet sich etwas KOH; in kons. Lsgg. wird das SnS unter B. des Sulfostannats zers. — Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$, übt in geschlossenen Gefäßen auf SnS keine Wrkg. aus; in Ggw. von O oder CO_2-freier Luft aber wird aus $(NH_4)_2S$ NH_3 und S frei; letsterer löst sich in der Fl. zu Ammoniumpolysulfid, welches von SnS sofort reduziert wird; das so entstehende SnS_2 löst sich seinerseits zu Ammoniumsulfostannat auf. In starker NH_3-Lsg. bleibt SnS bei Luftabschluß in Suspension, bei Luftzutritt aber tritt zuerst die Rk. $2NH_3 + SnS + H_2O = (NH_4)_2S + SnO$ ein; dann aber macht der O der Luft aus dem $(NH_4)_2S$ NH_3 und S frei; S führt SnS in l. SnS_2 über, und das entstehende SnO oxydiert sich zu $Sn(OH)_4$, das in alkal. Fll. l. ist. So verschwindet schließlich alles SnS. — Stannosulfid gilt für in Alkalisulfiden l. und auf diese Weise in der *Analyse* trennbar von den nicht l. Sulfiden. Das ist ein Irrtum. Tatsächlich findet sich Sn sowohl im Rückstand, wie in der Lsg. Es empfiehlt sich zur Vermeidung von Irrtümern, zur Trennung statt des Ammonium-

sulfids Ammoniumpolysulfid anzuwenden. Wie in Alkalisulfiden und überschüssigem S, läßt sich SnS auch in Erdalkalisulfiden und S auflösen. Die erhaltenen Verbb. sind die folgenden:

Kaliumsulfostannat, $SnS_2, K_2S, 3H_2O$, entsteht auch, wenn man eine konz. und titrierte K_2S-Lsg. mit den berechneten Mengen S und Sn kocht; farblose oder schwach gelbe, durchscheinende Prismen; sll. in W.; die Lsg. ist hellgelb, wird von viel W. unter Absetzung von Zinndisulfidhydrat zers. — Auf gleiche Weise entsteht das *Natriumsulfostannat*, $SnS_2, Na_2S, 3H_2O$; es ist von analogen Eigenschaften. — *Ammoniumsulfostannat*, $3SnS_2, (NH_4)_2S, 6H_2O$; entsteht auch aus Ammoniumpolysulfid und Sn, besonders beim Erwärmen; gelbe, leicht (auch im Vakuum) zersetzliche Flitter; werden von W. zers. unter Abscheidung von Zinndisulfidhydrat; zers. sich bei gelindem Erwärmen in H_2O, Ammoniumsulfhydrat, S und SnS. — *Bariumsulfostannat*, $SnS_2, BaS, 8H_2O$; aus kochender BaS Lsg., S und Sn; citronengelbe, in k. W. ohne Zers. mit rötlicher Farbe l., durchsichtige Krystalle; gibt mit verd. SS. SnS_2. — *Strontiumsulfostannat*, $SnS_2, SrS, 12H_2O$; aus Strontiumpolysulfidlsg. und Sn; farblose, voluminöse, durchsichtige Prismen, l. in W. fast farblos und ohne Zers. — *Calciumsulfostannat*, $SnS_2, 2CaS, 14H_2O$; citronengelbe, in W. ohne Zers. l. Krystalle.

Trockene HCl greift krystallisiertes SnS erst beim Erwärmen an; es bildet sich — bei je höherer Temperatur um so rascher — H_2S und $SnCl_2$; auch sehr verd. HCl greift SnS an, doch spielt die Konzentration der HCl eine große Rolle; es stellt sich immer ein von der Temperatur stark beeinflußter Gleichgewichtszustand ein. Leitet man einen Strom *von H_2S in Stannochlorid*, so scheiden sich bisweilen braunrote, schillernde Blättchen eines *Zinnchlorosulfids* aus, welche von überschüssigem H_2S und von W. zers. werden; auch bei dieser Rk. stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein.

Stannoselenid, $SnSe_2$. Sn und Se-Pulver verbinden sich beim Schmelzen unter Wärme- und Lichtentw.; destilliert bei der Reinigung durch Schmelzen im H-Strom in grünlichen Dämpfen; die Krystalle haben bläulichen Glanz und ähnliche Eigenschaften wie das Sulfid; sie schm. bei Hellrotglut ohne bemerkbare Zers. und zers. sich bei sehr hoher Temperatur nur schwach. D^0. 6,179. — *Kaliumselenosulfostannat*, $SnS_2, K_2S, 3H_2O$; aus äquivalenten Mengen K_2S-Lsg. und $SnSe_2$; hellgelbe, durchsichtige Oktaeder, sll. in W. mit rosa oder roter Farbe; gibt mit Luft KOH und schwarzes, krystallisiertes Selen. — *Kaliumselenostannat*, $SnSe_2, K_2Se, 3H_2O$; entsteht beim Sättigen einer K_2Se-Lsg. mit $SnSe_2$; die Krystalle zers. sich durch Luft noch leichter in Se als die vorhergenannten. — *Ammoniumselenosulfostannat*, $3SnSe_2, (NH_4)_2S, 3H_2O$; aus $SnSe_2$-Hydrat und k. konz. NH_4SH-Lsg.; rotgelbe, sehr unbeständige Plättchen, verlieren im Vakuum W.; W. zers. es unter Abscheidung von $SnSe_2$. — *Stannotellurid;* entsteht durch Erhitzen atomarer Gemische von Sn und Te; stößt bei der Reinigung im H-Strom grüne Dämpfe aus, destilliert dann und setzt sich in grauweißen, regulären (?), zerbrechlichen Krystallen ab; D^0. 6,478; gibt beim Erhitzen mit konz. Alkalisulfidlsgg. nicht Tellurstannate, sondern Te in rhomboedrischen, farnkrautähnlichen Blättern.

Antimonsulfid. Antimonsulfidhydrat löst sich reichlich in einer konz. Lsg. von K_2S; beim Eindunsten in Ggw. eines Überschusses von Alkalisulfid hinterbleiben oktaedrische, durchsichtige, schwach gelb gefärbte Krystalle der Zus. *$2K_2S, Sb_2S_3$*, die durch W. unter Abscheidung eines orangegelben Nd. u. unter Entnahme von K_2S zers. u. dann gelöst werden. Sättigt man eine verd. K_2S-Lsg. mit Sb_2S_3, so entstehen hellrote, durchsichtige, spindelförmige Krystalle (mit zwei aufgesetzten Pyramiden) der Formel: *$2Sb_2S_3, K_2S, 3H_2O$*. An der Luft geht letztere Verbindung über in feine orangerote Nadeln der *Verbindung $2Sb_2S_3, K_2O, 3H_2O$* (?), die sich am Tageslicht bräunen, durch Sonnenlicht schwärzen. Schmilzt man ein

Gemisch von Sb_2S_3, K_2CO_3 u. S zusammen, so erhält man rote, durchsichtige Krystalle der Formel K_2S, Sb_2S_3, welche durch W. zersetzt werden unter Entnahme von K_2S u. Abscheidung eines orangeroten Nd. — Jede Lsg., die aus K_2S in Ggw. eines Überschusses von Sb_2S_3 entsteht, ist nach dem Filtrieren eine klare, gelbe Fl., die durch W. zers. wird. Ein Überschuß von K_2S färbt diese Lsg. rot, und nach Verlauf von wenigen Minuten bis 24 Stunden bildet sich eine durchsichtige, gelatinöse, nach dem Sb_2S_3-Gehalt rötlichgelbe bis dunkelcarminrote M. von *kolloidalem Antimontrisulfid*. Fügt man zu einer Suspension des orangefarbenen Sulfids einige Tropfen K_2S, so entsteht eine weiche Paste, welche allmählich rot wird. Fügt man zu dieser so viel K_2S-Lsg., daß der größte Teil des Sb_2S_3 gelöst wird, so erhält man nach dem Filtrieren eine hellgelbe Lsg., die bei Zutritt von Luft einen orangeroten Nd. u. Nadeln des *Sulfids* $2Sb_2S_3, K_2S$ absetzt, die beim Verd. mit dem 8—10-fachen Volumen W. dunkeljohannisbeerrot u. endlich gelatinös wird. Sättigt man die Lsg. mit Sb_2S_3, fügt einige Tropfen K_2S zu und verd. mit W., so entsteht beim Evakuieren die Verb. $2Sb_2S_3, K_2S, 3H_2O$, aus der Mutterlauge die Verbindung $2K_2S, Sb_2S_3$. Antimonsulfidhydrat löst sich in einer k. u. konz. Lsg. von K_2S, die mit S gesättigt ist, auf, u. es scheiden sich gelbe Flocken aus, die aber kein Antimonpersulfid sind, sondern S, welcher von der *Zers. des Kaliumpolysulfids durch* Sb_2S_3 und der Doppelsalzbildung des Sb_2S_3 mit K_2S herrührt. Wasserfreies Sb_2S_3 gibt mit einer konz. K_2S-Lsg. unter Wärmeentw. die Verb. $2Sb_2S_3, K_2S, 3H_2O$, eine weniger konz. K_2S-Lsg. gibt damit beim Eindunsten bipyramidale Krystalle der gleichen Verb., dann, wenn die Fl. alkalisulfidreicher geworden ist, Krystalle des Doppelsulfides $2K_2S, Sb_2S_3, 7H_2O$. — Orangefarbenes, gefälltes Sb_2S_3 löst sich in k., genügend konz. HCl unter Entw. von H_2S u. B. eines Gleichgewichtes:

$$Sb_2S_3 + HCl \rightleftharpoons SbCl_3 + H_2S.$$

Bei Erhöhung der Temperatur oder bei Zusatz von W. scheidet sich Sb_2S_3 aus; in der Wärme entsteht wasserfreies und krystallisiertes Sulfid. Beim Kochen von gefälltem, orangefarbigem Sb_2S_3 mit verd. HCl oder HBr wandelt sich der Nd. um in eine glänzende, stahlgraue M. von metallglänzenden, wasserfreien, prismatischen Krystallen, die ähnlich dem natürlichen Antimonsulfid sind; beim Kochen des orangen Sb_2S_3 mit verd. H_2SO_4 entstehen zuerst H_2S und die von PELIGOT beschriebenen Sulfate, welche ebenfalls aufeinander wirken unter B. des wasserfreien Sb_2S_3. Die Dichte dieses wasserfreien Sb_2S_3 ist nach der Darstellungsmethode verschieden; natürliches, unreines Sulfid hat D. 4,6 oder 4,7, geschmolzenes Sulfid, aus Sb u. S, 4,892; auf nassem Wege dargestelltes 5,012. Das von FUCHS erhaltene amorphe Sb_2S_3 mit orangerotem Pulver und D. 4,15 und ein wasserfreies oranges Sulfid hat der Vf. nicht erhalten können; läßt man den durch H_2S erzeugten Nd. im Vakuum über H_2SO_4 stehen, nimmt er etwa die Zus. $Sb_2S_3, 2H_2O$ an; erhitzt man über 100°, so entwickelt sich W., u. das Sulfid wird anhydrisch u. metallischgrau.

Wismutsulfid. Amorphes Sulfid löst sich leicht in einer k. Lsg. von K_2S u. gibt damit eine rote Lsg., die umso dunkler ist, je konzentrierter die Alkalisulfidlösung war; ein Überschuß von Bi_2S_3 löst sich erst beim Erwärmen. Beim Erkalten dieser Lsg. scheiden sich durchsichtige, rötlichgelbe, glänzende Rhomboeder der *Verb.* $Bi_2S_3, 4K_2S, 4H_2O$ aus; beim Eindunsten der Lsg. im Vakuum in der Kälte sind diese Krystalle gemischt mit wasserfreiem K_2S; sie werden durch die geringste Menge W. oder Wasserdampf der Luft zers. u. geschwärzt. Der Vf. trennt solche empfindliche Krystalle von der Mutterlauge und *trocknet* sie in CO_2-freier trockener Luft durch eine *poröse Porzellanplatte*. Die Krystalle verwittern in trockener Luft unter Abgabe von W. Erhitzt man eine gesättigte Lsg. von K_2S mit überschüssigem Bi_2S_3 ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, so wird das an den kälteren Stellen ge-

bildete Doppelsalz an den heißeren Stellen zerlegt, u. zwar zu krystallisiertem Bi_2S_3 (graphitartige, dem natürlichen Bi_2S_3 vollständig ähnliche Krystalle), welche von der H_2S-Lsg. schwieriger angegriffen werden. Sie entstehen auch, wenn man in einer h. gesättigten Lsg. der beiden Sulfide das Doppelsalz durch wenig W. zers. Eine kalte gesättigte Lsg. von K_2S gibt mit überschüssigem amorphen Bi_2S_3 erst nach einigen Monaten Anzeichen von Krystallisation. — In k. Na_2S-Lsg. ist Bi_2S_3 weniger l., doch steigt die Löslichkeit sehr stark mit der Temperatur, u. man erhält dann, wie mit K_2S-Lsgg., krystallisiertes Bi_2S_3.

Kupfersulfid. Gefälltes u. noch feuchtes *Cuprisulfid* löst sich in einer kons. u. k. K_2S-Lsg. zum Teil zu einer orangefarbenen Fl., zum Teil verwandelt es sich in 4—8-eckige, dunkelrote Plättchen oder in dünne, glänzende, grünlich schillernde Nadeln; beim Kochen verwandelt es sich augenblicklich in eine voluminöse, verfilzte M. von feinen, bronzefarbenen, metallisch glänzenden Nadeln. Alle diese (swl.) Krystalle sind von der Formel: $4Cu_2S, K_2S$. Überschreitet die K_2S-Lsg. nicht einen bestimmten Konzentrationsgrad, so zers. sich CuS zuerst (wie HgS) in S u. *Cuprosulfid*, u. letzteres vereinigt sich mit K_2S. Unterhalb einer gewissen Konzentration zers. sich CuS nicht mehr. Die Zers. des CuS erkennt man auch daran, daß man reine, farblose K_2S-Lsg., die mit verd. SS. nur H_2S entw., mit CuS in Berührung bringt; die Lsg. färbt sich dann orangerot (Polysulfidbildung) und setzt mit verd. SS. nun Schwefelmilch ab. — Gibt man zu einer farblosen Lsg. von K_2S, die zur B. der Verb. $4Cu_2S, K_2S$ nicht genügend kons. ist, S, so nimmt die Lsg. die Farbe der Polysulfide an; gibt man zu einem anderen Teil dieser Lsg. die dieser Menge S entsprechende Menge CuS (nach $2CuS = Cu_2S + S$), so bildet sich kein Polysulfid; das gefällte CuS kann daher nicht, wie THOMSON vermutet, ein Gemisch von $Cu_2S + S$ sein. — Die Verb. $4Cu_2S, K_2S$ kann auch erhalten werden, wenn man Cu-Streifen in Ggw. von O der Luft in k., kons. K_2S-Lsg. taucht nach: K_2S (gel.) $+ O + Cu = K_2O$ (gel.) $+ CuS + 61{,}4$ cal, Zers. des CuS in Cu_2S u. B. der Doppelverb. Ist der O verschwunden, so bildet das entstandene Polysulfid noch eine gewisse Menge Doppelsalz nach:

$$K_2S_4 \text{ (gel.)} + 6Cu = 3Cu_2S + K_2S \text{ (gel.)} + 55{,}0 \text{ cal};$$

die Lsg. ist vollständig entfärbt. Bei Abwesenheit von O tritt Cu noch mit kons. K_2S-Lsg. nicht in Rk.

Silbersulfid. Schwarzes, gefälltes Ag_2S gibt mit k., kons. K_2S-Lsg. bei Lichtabschluß in kurzer Zeit rote Aggregate von häufig sich rechtwinklig schneidenden Nadeln mit zugespitzten Endigungen der Formel: $4Ag_2S, K_2S, 2H_2O$; die gleiche Verb. entsteht, gemischt mit K_2S-Krystallen, wenn man eine Lsg. von K_2S mit Ag_2S kocht; sie wird durch Licht dunkelgrau gefärbt, von W., besonders heißem, zersetzt; mit k. W. bildet sich ein Gleichgewicht zwischen W., dem Doppelsulfid u. den einfachen Sulfiden. Diese Zers. mit W., besonders bei höherer Temperatur, ermöglicht die Herst. von *krystallisiertem*, grauschwarzem, metallisch glänzendem *Ag_2S* (wie natürliches Ag_2S). — In Berührung mit k. gesättigter Na_2S-Lsg. ändert Ag_2S nicht die Farbe, ihre Lösungsfähigkeit in der Kälte ist geringer, als die der K_2S-Lsg., steigt aber in der Wärme sehr rasch u. gibt dann Anlaß zur B. von roten durchsichtigen Krystallen der Doppelverb. $3Ag_2S, Na_2S, 2H_2O$; diese gibt mit W. oder k. gesättigter Na_2S-Lösung schwarzes, flockiges Ag_2S. Konzentriert man die Fl., in welcher die Krystalle $3Ag_2S, Na_2S, 2H_2O$ entstanden waren, weiter, so geht Ag_2S in ein zinnoberrotes, krystallinisches Pulver über.

Goldsulfid. *H_2S* wirkt auf *Goldchloridlsgg.* verschieden; in neutraler Lsg. entsteht eine dunkelbraune Färbung, die Fl. bleibt durchsichtig, ohne Rückstand u. ohne Farbenänderung filtrierbar, selbst nach der Sättigung mit H_2S bildet sich kein Nd. Läßt man die Fl. aber in geschlossenem Gefäße u. bei gewöhnlicher

Temperatur stehen, so verändert sie sich langsam, entfärbt sich u. scheidet allmählich gelatinöses Goldsulfid ab, welches in W. längere Zeit suspendiert bleibt und damit eine gefärbte Fl. bildet. Auf Zusatz einiger Tropfen von HCl zur dunkeln, durch die Filter gehenden Lsg. oder zur gelatinösen Ausscheidung scheidet sich rasch ein schwarzes Pulver ab, das sofort entsteht, wenn man H_2S in eine saure $AuCl_3$-Lsg. einleitet. — Schwarzes, unl. Goldsulfid löst sich in Na_2S nach u. nach zu einer orangeroten Fl., welche bei langsamem Eindampfen im Vakuum farblose, durchsichtige Nadeln der Formel: $Au_2S, 2\,Na_2S, 20\,H_2O$ hinterläßt; die Krystalle schwärzen sich an der Oberfläche durch organische Substanzen, sind in W. l. und farblos l., die Lsg. gibt mit verd. SS. sofort einen Nd. von Goldsulfid. Ist Na_2S nur in sehr schwachem Überschuß, so entsteht eine orangegelbe Lsg., welche im Vakuum Nadeln der *Doppelverb.* $Au_2S, Na_2S, 10\,H_2O$ absetzt; die Mutterlauge gibt bei weiterem Abdampfen eine übersättigte Lsg., aus der sich kurze, zerfließliche, in W. sll. Prismen von *Natriumdisulfid*, $Na_2S_2.8H_2O$, abscheiden. Ist Goldsulfid im Überschuß, so löst sich ein Teil davon, der andere Teil geht in mkr. harte, trübe, grünlichgelbe Krystalle von metallischem *Gold* über, das so auf nassem Wege krystallisiert; es entsteht wohl zuerst ein Doppelsalz u. Na_2S_2; letzteres entreißt dem Goldsulfid nach u. nach allen S, bis das Polysulfid damit gesättigt ist, und macht metallisches Au frei; das Doppelsulfid zers. sich in Ggw. von überschüssigem Goldsulfid u. verwandelt sich in *Alkalipersulfid* u. Aurosulfid. Ist alles Alkalisulfid an S gesättigt, so bleibt überschüssiges Goldsulfid unangegriffen. Auch Gold selbst wird von einer an S gesättigten Natriumpolysulfidlsg. bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. — Die K-Verbb. sind leichter l. in W. als die Na-Verbb. u. daher schwerer zu isolieren. Löst man Goldsulfid in einem sehr geringen Überschuß von K_2S, so bleibt bei gewöhnlicher Temperatur oder 30—40° häufig ein Rückstand von metallischem Au, die Mutterlauge davon gibt beim Eindunsten im Vakuum goldgelbe, zerfließliche, rasch Feuchtigkeit anziehende und in W. sll. (mit gelber Farbe), am Licht oberflächlich grau werdende Nadeln der *Verb.* $Au_2S, 4\,K_2S_2, 12\,H_2O$. — K_2S entreißt überschüssigem Goldsulfid den S und gibt damit metallisches Au; mit S gesättigtes K_2S ist, wie Na_2S, in der Kälte ohne Wrkg. auf Goldsulfid u. metallisches Au. (Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 229—77. Oktober. 1907.) BLOCH.

V. Kohlschütter, *Über Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff und kolloidales Silber.* Der Vf. hat früher die Zerstäubung von Metallkathoden auf eine Rk. mit den noch vorhandenen Gasresten zurückgeführt (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 365; C. **1906**. II. 7). Ähnliches gilt wahrscheinlich für die von mehreren Autoren gefundene Zerstäubung von Blattsilber in einer Atmosphäre von O_2 oder H_2 bei 500°. Eingehende Verss. zeigten, daß *Silberoxyd* durch Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zerstäubung reduziert wird. Die Rk. nimmt ihren Ausgangspunkt an Stellen, an denen Oxyd und Gefäßwand in Berührung stehen, und ist an die Ggw. von Feuchtigkeitsspuren geknüpft. Füllt man das Gefäß mit übersättigtem Wasserdampf, so bilden die entstehenden Metallteilchen die Basis der sich kondensierenden Tröpfchen; sie sind offenbar das allotrope Silber CAREY LEAS, also kolloidales Silber; ihre Farbe ist braunschwarz, auch blau bis violett. Wahrscheinlich tritt mit Hilfe des vorhandenen W. intermediär die B. einer gesättigten Silberoxydlsg. ein, und aus dieser wird das Ag kolloidal durch Wasserstoff gefällt.

Leitet man Wasserstoff in eine an Silberoxyd gesättigte Lsg., so tritt, am besten zwischen 50 und 60°, ebenfalls Reduktion zu kolloidalem Ag ein. Gleichzeitig setzt sich an der Gefäßwand, die offenbar wiederum auslösend auf die Rk. wirkt, metallisches Ag in Form eines Spiegels ab. Das Material der Gefäßwand

ist nicht nur auf die Geschwindigkeit des Vorganges von Einfluß, sondern auch auf die Farbe des entstehenden Soles. In gewöhnlichem weichen Glas u. in Quarz erhält man gelbbraune, in Jenaer Glas blaue Sole, u. in Platingefäßen scheidet sich das reduzierte Silber krystallinisch ab. Ein Einfluß der von den verschiedenen Glassorten gel. Bestandteile konnte nicht nachgewiesen werden.

Quantitative Unterss. zeigten, daß das Verhältnis des in der Lsg. vorhandenen Oxyds zum kolloidal gel. Metall von der Farbe abhängig ist, ferner, daß auch die Fällungsgrenzen durch Elektrolyte und Metalle in den verschiedenen Solen voneinander abweichen. Die Sole bestehen daher wahrscheinlich aus komplexen Verbb. des reduzierten Metalls mit Hydroxyd; die Menge des letzteren bedingt die Größe des Teilchens und daher die Farbe der Lsg.; mit dem Gesamtgehalt der Lsg. an kolloidalem Ag hängt die Farbe nicht zusammen, da man sowohl verd. wie konz. Lsgg. der blauen und braunen Sole herstellen kann. Auch die Silberperlen der qualitativen Analyse sind als kolloidales Silber aufzufassen. Ebenso entsteht dasselbe bei der Reduktion von Silberoxyd durch Kohlenoxyd in wss. Lsg. Doch sind diese Lsgg. im Gegensatz zu den mittels Wasserstoff reduzierten nicht lange haltbar. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 49—63. 7/2. [10/1.] Straßburg.) SACKUR.

L. Guillet, *Über die Konstitution der Manganschmelze.* Vf. berichtigt durch neue Unters. die frühere Angabe, daß Manganschmelzen im Gegensatz zu Nickelschmelzen kein Fe γ enthalten. Nach den neuen Verss. ist bei erheblichem Mn- oder Ni-Gehalt in den Schmelzen beider die obige Fe-Modifikation. Ferner beobachtet man in den Mn-Schmelzen, mit dem Gehalt an Mn steigend, ein Carbid. Die Ggw. von Mn verschiebt den eutektischen Punkt; in einer Schmelze von 3,6% C und 15% Mn erhält man bei langsamer Abkühlung eine reine eutektische Mischung. Fe γ und Carbid treten bisweilen auch in nicht eutektischer Mischung auf. Zusatz von Mn zu einer trüben Schmelze erzeugt Fe γ, bevor der Graphit verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 74—75. [13/1.*].) LÖB.

R. Sahmen, *Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium* (cf. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **37**. 303; **45**. 24; **47**. 289; C. **1903**. II. 1355; **1905**. I. 1634; **1906**. I. 79). 1. *Kobalt-Kupfer.* Vf. schmolz elektrolytisches Cu und reines (Ni-freies) Co (Gesamtmenge 20 g) in elektrisch geheizten Porzellanröhren unter H_2 zusammen. Vor Einführung des Thermoelementes (geeicht durch F. des Cu = 1084° u. F. des Ni = 1451°) wurde der H_2 durch N_2 ersetzt. Cu und Co sind geschmolzen in allen Verhältnissen mischbar; aus den Schmelzen krystallisieren Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von ca. 10—95,5% Cu; bei 1110° wandeln sich die Mischkrystalle mit 10% Cu in Berührung mit einer Schmelze, die nur wenig mehr Cu als der Cu-reichere gesättigte Mischkrystall enthält, in die Mischkrystalle mit 95,5% Cu um. F. des Co 1493°. Der Umwandlungspunkt (thermisch nicht nachweisbar) des nicht magnetischen β-Kobalts in magnetischen α-Kobalt bei 1115° sinkt durch 10% Cu bis auf 1050°. Bei den Cu-reicheren Mischkrystallen zeigt sich ebenfalls eine mit dem Cu-Gehalt sinkende Umwandlungstemperatur (bei 95% Cu 950°, bei 98% 850°); die Legierung mit 99% Cu zeigt bei Zimmertemperatur noch schwachen Magnetismus, die mit 99,5% nicht mehr. — Zur mkr. Unters. wurden die Schliffe mit ammoniakalischer H_2O_2-Lsg. geätzt. Die Bruchfläche ist von 15% Cu ab rot [weil die weniger widerstandsfähigeren Cu-reicheren Mischkrystalle (die die Cu-ärmeren Krystalle umhüllen) zuerst zerrissen werden]; die Schliffläche dagegen ist erst von 40% Cu ab schwach rötlich. Härte der Cu-reichen Mischkrystalle = 3, der Cu-armen = 4.

2. *Eisen-Kupfer.* KRUPPsches Flußeisen und Elektrolytkupfer wurden in Porzellanröhren zusammen geschmolzen, so daß das Gesamtvolumen immer 2,9 ccm

war. Die Unterkühlung (bis 40°) wurde durch Impfen auf höchstens 15° beschränkt. Das Schmelzdiagramm ist dem für Co-Cu auffallend ähnlich. Mischungslücke von etwa 3,5—97,25% Cu, Umwandlung der gesättigten Mischkrystalle bei 1100°. Die Kurve des Beginns der Krystallisation der Fe-reicheren Mischkrystalle zeigt (ebenso wie bei den Co-reicheren der Co-Cu-Legierungen) S-Form. Die Umwandlungstemperatur von γ- in β-Eisen wurde durch 3% Cu auf ca. 720° bei unmittelbar nach dem Schmelzen gekühlten Legierungen, auf ca. 790° nach Erhitzen auf 900 bis 1000° erniedrigt. O. V. PFEIFFERS (Metallurgie **3**. 281. [1906]) Ansicht, daß Fe u. Cu nicht isomorph sind, ist danach nicht richtig. Nach magnetischen Unterss. wird die Umwandlungstemperatur von β- in α-Eisen (bei 795°) durch Co nicht beeinflußt. α-Eisen bildet mit Cu keine Mischkrystalle in Übereinstimmung mit mkr. Beobachtungen von PFEIFFER; die Zerfalltemperatur des gesättigten Fe-reicheren Mischkrystalls liegt in der Nähe der magnetischen Umwandlungstemperatur (nach der Phasenlehre dürfen die beiden Temperaturen nicht zusammenfallen, da dann 5 Phasen gleichzeitig vorhanden wären). — Bei 50% Fe ist die Schlifffläche schon fast eisenfarbig und nur schwach rötlich; die Bruchflächen sind dagegen noch bis 85% Fe rot.

3. *Mangan* u. *Kupfer* bilden eine lückenlose Reihe nicht magnetisierbarer Mischkrystalle mit einem Schmelzpunktsminimum bei 866° und etwa 65% Cu (in Übereinstimmung mit SHEMTSCHUSHNY, URASOW u. RYKOWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1050. [1906]); doch wird der F. des Mn um 45° niedriger, zu 1214 bis 1218°, gefunden). Mn-reiche Legierungen greifen bei langer Einw. Porzellan stark an. Wie die Schliffe (mit verd. H_2SO_4 oder HNO_3 geätzt) zeigen, können die bei schneller Abkühlung inhomogenen Legierungen durch längeres Erhitzen zwischen 800 u. 1050° allmählich homogenisiert werden. — Die Farbe der Legierungen ist bis 80% Cu grau, bei 90% blaßgelb, 95% messinggelb. Härte bis 2% Cu 6—7, bei 10% 4, bei 20 u. 30% 3—4, von 40% ab 3.

4. *Magnesium-Kupfer*. Elektrolytkupfer und Mg (mit 0,06% Fe) wurden teils in Glas- (7,9 ccm), teils in Kohleröhren (3,5 ccm Schmelze) unter H_2 zusammengeschmolzen; das Thermoelement wurde durch Glas-, bezw. durch berußtes Porzellanrohr geschützt. Unberußtes Porzellan wird von Mg selbst bei 10%ig. Legierungen stark angegriffen. Mg u. Cu sind im geschmolzenen Zustand in allen Verhältnissen mischbar und bilden zwei Verbb. Cu_2Mg, F. 797°; Eutektikum (Cu_2Mg + Cu) 790° und ca. 21,5 At.-% Mg; $CuMg_2$, F. 570°; Eutektikum (Cu_2Mg + $CuMg_2$) 555° und zwischen 55 u. 57 At.-% Mg; Eutektikum ($CuMg_2$ + Mg) 485° und 85 At.-% Mg; Mg, F. 650°. Die Verbb. sind beide sehr spröde und wie Mg gefärbt. Die von BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 794; C. **1902**. II. 1497) angegebene Verb. CuMg existiert nicht. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 1—33. 25/1. 1908. [19/10. 1907.] Göttingen. Inst f. anorg. Chemie.) GROSCHUFF.

G. Voss, *Die Legierungen: Nickel-Zinn, Nickel-Blei, Nickel-Thallium, Nickel-Wismut, Nickel-Chrom, Nickel-Magnesium, Nickel-Zink und Nickel-Cadmium*. Nickel und Zinn wurden in Porzellanröhren unter N_2 zusammengeschmolzen (3,0 ccm Schmelze). F. des Ni 1451°, des Sn 231°. Ni bildet mit Sn Mischkrystalle; gesättigter 15% Sn bei 1135°, Eutektikum aus dem Krystall mit 15% Sn und der Verb. Ni_3Sn bei 1135° und 68,5% Ni. Die Cu-reicheren fl. Schmelzen zeigen zwei Mischungslücken. Die erste Lücke geht von 26—45% Ni bei 1262—1264°; bei dieser Temperatur bildet sich aus den beiden Schichten die Verb. Ni_3Sn_2 (cf. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **47**. 295; C. **1906**. I. 79); bei 1162° entsteht aus Ni_3Sn_2 und Schmelze mit 65% Ni die Verb. Ni_3Sn. Die zweite Lücke geht von 3,5—18% Ni bei 775°; die beiden Schichten sind bei dieser Temperatur ebenfalls mit Ni_3Sn_2 im Gleichgewicht. Eutektikum (Ni_3Sn_2 + Sn) bei 1,3% Ni 3—6° unter dem F.

des Sn. Im festen Zustand bildet die Verb. Ni_3Sn bei 855° mit dem 15% Sn enthaltenden Mischkrystall eine neue Verb. (deren Zus. wahrscheinlich Ni_4Sn), bezw. zerfällt bei 837° in diese neue Verb. und Ni_3Sn_2. Zur mkr. Unters. wurden die Schliffe mit HCl geätzt. Die Legierungen sind bis etwa 60% Ni magnetisierbar; mit wachsendem Sn-Zusatz sinkt die Temperatur der magnetischen Umwandlung von 245° bis auf 190°, um zwischen 85 und 67% Ni (Mischkrystall mit 15% Sn und Verb. Ni_4Sn) bei 190° und zwischen 67 und 60% (Verb. Ni_4Sn) bei 130° konstant zu bleiben; die Verb. Ni_3Sn_2 ist bei Zimmertemperatur nicht magnetisierbar.

Nickel und Blei wurden in Porzellanröhren (*Bleioxyd* greift Porzellan an) unter N_2 zusammengeschmolzen (3,3 ccm Schmelze). Ni und Pb sind sowohl im fl., wie im festen Zustand nur begrenzt mischbar und bilden keine Verb. Ni bildet mit Pb Mischkrystalle bis 4% Pb; der gesättigte mit 4% Pb ist bei 1338° mit zwei fl. Schichten (Zus. 72, bezw. 16% Ni), unterhalb 1338° nur mit einer im Gleichgewicht; Eutektikum aus Mischkrystall (mit 4% Pb) und reinem Pb in der Nähe des F. von Pb (327°). Die Umwandlungstemperatur des Ni wird durch Pb bis um ca. 5° erhöht und bleibt beim gesättigten Mischkrystall von 4% Pb ab konstant.

Nickel und Thallium zeigen fast dasselbe Verhalten wie Ni und Pb. Ni bildet mit Tl Mischkrystalle bis 3% Tl; der gesättigte Mischkrystall ist bei 1386° mit zwei fl. Schichten mit 0, bezw. 90% Ni im Gleichgewicht und in geschmolzenem Tl unl. F. von Tl 302°. — Die Legierungen von 0—3% Tl waren silberweiß und oxydierten sich weniger leicht als reines Ni. Die Umwandlungstemperatur des Ni wird durch Tl-Zusatz bis um ca. 15° erniedrigt.

Nickel bildet mit **Wismut** Mischkrystalle bis höchstens 0,5% Bi. Der gesättigte Mischkrystall bildet mit Schmelze (ca. 32% Ni) bei 638° die Verb. NiBi. Die letztere gibt mit Schmelze (ca. 11% Ni) bei 437° die Verb. $NiBi_3$, welche mit Bi in der Nähe des F. von Bi (272°) eutektisch krystallisiert. Die Zus. der Verbb. ist infolge von Umhüllungen beim Krystallisieren nicht ganz sicher und hauptsächlich aus mkr. Beobachtungen (Ätzen der Schliffe geschah mit verd. HCl) erschlossen worden. Die Temperatur des magnetischen Umwandlungspunktes von Ni wird durch 0,5% Bi um ca. 20° erniedrigt; die beiden Verbb. sind nicht magnetisierbar.

Nickel und Chrom wurden in Porzellan-, von 0—20% Ni in Magnesiagefäßen zusammengeschmolzen; das Porzellanschutzrohr des Thermoelements wurde bei 0—20% Ni mit Pt-Blech und einer Magnesiaschicht umgeben. Ni und Cr bilden miteinander Mischkrystalle, die bei etwa 42% Ni eine geringe Mischungslücke zeigen, in der die beiden gesättigten Mischkrystalle bei ca. 1290° eutektisch krystallisieren. Die Magnetisierbarkeit schwindet schon bei Zusatz von 10% Cr; bei 2% Cr sinkt die Umwandlungstemperatur des Ni um 100°.

Nickel und Magnesium wurden bis 40% Ni in Glas-, über 40% Ni in Porzellanröhren (die Perforierung der letzteren ließ sich durch rasches Arbeiten vermeiden; Magnesiaröhren konnten nicht angewandt werden, da Kohlenstoff aus dem elektrischen Kohlerohrofen in das Metall hineindiffundierte und Carbide bildete) unter H_2 zusammengeschmolzen. Ni und Mg bilden zwei Verbb.: Ni_2Mg (rötliche, dünne Blättchen), F. 1145° (da in der Nähe des F. ein horizontales Kurvenstück [von etwa 75—90%] gefunden wurde, bildet sich die Verb. möglicherweise, ebenso wie Ni_3Sn_2, aus zwei fl. Schichten). $NiMg_2$ bildet sich bei 768° aus Ni_2Mg und Schmelze; Eutektikum ($NiMg_2$ + Mg) 512° und 34% Ni. Magnetische Umwandlungstemperatur bis 83% Ni bei 355°, von 83—55% Ni (Verb. Ni_2Mg) bei 235°; $NiMg_2$ ist nicht magnetisierbar.

Nickel und Zink wurden wegen der Flüchtigkeit des Zn nur bis 21% Ni untersucht und in Porzellanröhren unter H_2 mit dem Gebläse zusammengeschmolzen.

Ni-Draht löst sich in Zn erheblich leichter als MERCKsches Ni-Pulver. In Übereinstimmung mit V. TAFEL (Metallurgie 4. 781 [1907]) fand Vf., daß sich eine unmagnetisierbare Verb. $NiZn_8$ (F. ca. 857°) bildet, welche mit Zn Mischkrystalle bis 14,5% Ni gibt; der gesättigte Mischkrystall mit 14,5% Ni krystallisiert mit Zn eutektisch in der Nähe des F. von Zn (419°).

Nickel und Cadmium wurden wegen der Flüchtigkeit des Cd nur bis 15% Ni untersucht. Bei 501° bildet sich aus einer unbekannten Krystallart (die bei 405° [15% Ni] eine mit Volumenvermehrung verbundene Umwandlung zeigte) und Schmelze eine Verb., deren Formel wahrscheinlich $NiCd_4$; Eutektikum ($NiCd_4$ + Cd) in der Nähe des F. von Cd (321°). Die Legierungen waren unmagnetisch. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 34—71. 25/1. 1908. [9/11. 1907.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

M. Tiffeneau, *Mechanismus der chemischen Reaktionen: intermediäre Produkte und Strukturen.* Vf. legt den Unterschied zwischen intermediären Strukturen und ebensolchen Prodd. dar u. erörtert die Wichtigkeit ihrer Anwendung zur Erklärung der chemischen Erscheinungen. — 1. Intermediäre Prodd.: Vf. ist der Ansicht, daß dieselben, selbst hypothetisch, sehr häufig einen unentbehrlichen Wegweiser bilden, und daß auf dieselben nur dann verzichtet werden sollte, wenn unzweifelhafte Analogien deren Unwahrscheinlichkeit dartun, oder durch Verss. ihre Unmöglichkeit bewiesen wird. — 2. Intermediäre Strukturen: Ebenso wie die chemische Struktur eines Körpers eine schematische Erklärung seiner Eigenschaften ist, kann man als intermediäre Struktur jede schematische Erklärung seiner Umwandlungen betrachten. Der Wert dieser Schemata tritt nicht nur in den Rkk. ohne Umlagerung, z. B.: $2R{\cdot}CHO \rightarrow 2R{\cdot}CH(OH)- \rightarrow R{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}R$, sondern vor allem in den von molekularen Wanderungen begleiteten Rkk. zutage, wie sie vom Vf. kürzlich (S. 113 und C. 1907. II. 1788) bereits näher bezeichnet worden sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1221—27. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

Latham Clarke, *Methyldinormalpropylmethan.* Von den 18 möglichen *Octanen* sind 5 bekannt. Vf. beabsichtigt, wenn möglich, alle 13 der noch übrigen Isomeren zu synthesieren und beschreibt in der vorliegenden Abhandlung das *4-Methylheptan* oder *Methyldinormalpropylmethan*, das auf dem folgenden Wege gewonnen wurde:

Nach CONRAD und LIMPACH (LIEBIGS Ann. 192. 153) dargestellter Äthylacetessigester enthält 2—10% des Diäthylderivats, das nicht entfernt zu werden braucht, weil die bei der Verseifung entstehenden Ketone durch fraktionierte Dest. getrennt werden können. Zur Überführung in das Ketongemisch wird der Ester 10 Stdn. lang mit 3 Mol. 10%ig. KOH gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert. Die obere Schicht des Destillats wird einmal mit W. gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und mit einer langen HEMPELschen Kolonne fraktioniert. Die nach 5-maliger Dest. konstant bei 101,8° sd. Fraktion ist *Methylnormalpropylketon*, $CH_3COCH_2C_2H_5$, die bei 138° sd. Fraktion *3-Äthyl-2-pentanon*, $CH_3COCH(C_2H_5)_2$. Aus 200 g des rohen Esters wurden 75 g des ersteren u. 6—7 g des letzteren Ketons erhalten. — *Methylnormalpropylcarbinol*, $CH_3CHOHCH_2C_2H_5$. Darst.: Eine Lsg. von 190 g Methylnormalpropylketon in 360 g Ä. versetzt man innerhalb 2—3 Stdn. mit 105 g Na u. kleinen Mengen W. und fraktioniert nach beendigter Rk. die äth. Schicht. Nach drei Destst. wurden 102 g (52,5% der Theorie) Methylnormalpropylcarbinol, Kp_{760} 119°, u. 35 g *symm. Dimethyldipropylglykol*, Kp. 220—224°, erhalten. Zur Überführung in *2-Jodpentan*, $CH_3CHJCH_2C_2H_5$, wurde ein Gemisch aus 56 g des Car-

binols, 70 g Jod und 7 g rotem P nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute ca. 104 g.

2-Jodpentan wirkt auf Natriumacetessigester bei Anwendung der von CONRAD (l. c.) zur Darst. von Acetessigesterderivaten angegebenen Methode nur sehr unvollständig ein. An Stelle des erwarteten Prod. wurde fast ausschließlich Äthyl-β-amyläther, Propyläthylen und einige andere Prodd. erhalten. Dagegen konnte *β-Amylacetessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3COCH[CH(CH_3)(C_3H_7)]CO_2C_2H_5$, auf die folgende Weise erhalten werden. Eine Lsg. von 85 g Acetessigester in 200 g reinem Bzl. versetzt man mit 15 g Na. Die nach 1-stdg. Erwärmen auf dem Dampfbade ungelöst gebliebene kleine Menge Na wird entfernt und die Lsg. mit 97,5 g (3/4 der theoretischen Menge) Jodpentan 15 Stdn. lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Dann läßt man 5–6 Stdn. lang stehen, dekantiert vom ausgeschiedenen NaJ ab und entfernt aus der klaren Lsg. ca. 3/4 des Bzl. aus einem $CaCl_2$-Bade (Kp. 120°). Versetzt man nun den Rückstand mit dem doppelten Volumen W., so scheidet sich, besonders in der Bzl.-Schicht, in reichlicher Menge eine *Verbindung* aus, deren Zus. der Formel $C_{11}H_{16}O_4$ entspricht. Sie bildet lange, faserige Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 169°, ist ll. in h. A., Aceton, Essigester, Bzl., unl. in W., u. löst sich in wss. NaOH mit gelber, bald rot werdender Farbe. Aus der gelben alkal. Lsg. wird die Verb. durch HCl unverändert ausgefällt, während sich aus der rot gewordenen Lsg. eine rote, von der ursprünglichen vollkommen verschiedene Substanz ausscheidet. Die Verb., F. 169°, soll später eingehender untersucht werden. Das Filtrat von den weißen Krystallen, F. 169°, wurde über entwässertem K_2CO_3 getrocknet und fraktioniert, und ergab 56 g β-Amylacetessigester (57% der theoretischen, vom Jodpentan berechneten Menge), Kp_{760}. 226°. Der Ester hat einen angenehmen, an Löwenzahn erinnernden Geruch und ist mit organischen Lösungsmitteln leicht mischbar. Bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol. 10%ig. KOH geht er in *β-Amylaceton* (*4-Methyl-2-heptanon*), $C_8H_{16}O = CH_3COCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, über (Ausbeute 50% der Theorie), Kp_{760}. 156°, riecht stark bananenartig, l. in organischen Lösungsmitteln. Das bei der Reduktion der äth. Lsg. des Ketons mit Na u. W. entstehende *4-Methyl-2-heptanol*, $C_8H_{18}O$, Kp_{762}. 168°, riecht wie verd. käuflicher Amylalkohol u. löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln. Als Nebenprod. wird bei der Reduktion des Ketons in geringer Menge eine bei 285 bis 290° sd. Verb. erhalten, die wahrscheinlich das entsprechende Pinakolin darstellt. Wird in das auf dem Wasserbade auf 100° erwärmte Carbinol HJ bis zur Sättigung eingeleitet, so besteht die Fl. nach 1-stdg. Stehen fast vollkommen aus *2-Jod-4-methylheptan*. Dieses wurde nochmals mit HJ gesättigt u. ohne weitere Reinigung in methylalkoh. Lsg. durch Reduktion mit konz. HCl u. granuliertem Zn in *Methyldinormalpropylmethan*, $C_8H_{18} = CH_3CH_2CH_2CH(CH_2)CH_2CH_2CH_3$, übergeführt. Das Octan muß längere Zeit (1 Monat lang) über Na stehen gelassen u. dann mehrere Stunden lang unter Rückfluß gekocht werden, um die letzten Spuren Halogen zu entfernen, die hartnäckig zurückgehalten werden. Ausbeute ca. 40% der Theorie. Kp_{760}. 118°, D^{15}. 0,7217, n_D bei 25° = 1,3978. (Amer. Chem. Journ. **39**. 87—96. Jan. 1908. [Mai 1907.] Cambridge. Mass.) ALEXANDER.

K. Krassuski u. **L. Duda**, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Hexylenchlorhydrin und -oxyd und Tetramethyläthylenchlorhydrin und -oxyd.* Die Vff. haben nachfolgende Arbeit unternommen, um die noch wenig bekannte Klasse der α-Oxyamine an einigen entsprechenden Verbb. näher zu studieren und ferner die Geschwindigkeit der Addition von NH_3 an α-Oxyde mit derjenigen von W. an dieselben Verbb. zu vergleichen.

Einw. von NH_3 auf Hexylenoxyd. Als Ausgangsprod. diente Hexylen aus Mannit, an das man aus Natriumhypochlorit und Essigsäure darstellbare unter-

chlorige S. in bekannter Weise addiert. Das derart erhaltene Hexylenchlorhydrin wird unmittelbar durch Einw. von Pottasche und Ätzkali in Hexylenoxyd übergeführt. Dieses enthält noch Spuren von Hexylen und ungesättigten Chloriden u. wird durch Bearbeitung mit 1%iger Permanganatlsg. gereinigt; Kp. 109—110°. — Während Äthylenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak addiert, bedarf es beim Hexylenoxyd eines 5—6-stdg. Erhitzens im Einschmelzrohr auf 100° mit dem dreifachen Volumen an 33%ig. wss. Ammoniak. Aus der homogenen Reaktionsflüssigkeit wird das Oxyamin durch KOH abgeschieden, getrocknet und über Alkali destilliert; oder man entfernt zuerst das W. unter vermindertem Druck und fraktioniert alsdann die nachbleibende Base. Das *Hexylenoxyamin*, $C_6H_{15}ON$, ist eine wenig bewegliche Fl. von eigenartigem Geruch und vom Kp. 189,5—190,5°. Ausbeute: 60—70%. Die Verb. ist in W., A., Ä. ll. Das Chlorhydrat u. Chloroplatinat krystallisieren nicht. Außer dem normalen Reaktionsprod. entsteht ein *sekundäres Dioxyamin*, $(C_6H_{13}O)_2NH$, vom Kp. 260—280° in einer Ausbeute von 6%. Um nachzuweisen, daß das Hauptprod. der Rk. ein α-Oxyamin ist, wurde es mit Natriumnitrit u. verd. Essigsäure behandelt; man erhält den entsprechenden Keton. Letzterer konnte ebenfalls aus dem voraussichtlichen Zwischenprod. dieser Rk., dem α-Hexylenglykol. durch Erhitzen mit SS. dargestellt werden.

Einw. von NH_3 auf Hexylenchlorhydrin. Bei Zimmertemperatur findet mit 33%ig. Ammoniak kaum eine bemerkbare Rk. statt; bei 45° entsteht als Zwischenprod. Hexylenoxyd neben wenig Oxyamin. Die beste Ausbeute erhält man bei 100°; aus 15 g Ausgangsmaterial entstehen dann 9,2 g Oxyamin.

Einw. von Ammoniak auf Tetramethyläthylenoxyd. Das Tetramethyläthylen wurde aus Isobuttersäureäthylester u. Magnesiumjodmethyl erhalten, indem man das Einwirkungsprod. durch W. zersetzt und das erhaltene Dimethylisopropylcarbinol über wasserfreie Oxalsäure destilliert. Die Addition von ClOH wird, wie beim Hexylen beschrieben, ausgeführt. Das Chlorhydrin führt man in das Oxyd durch Dest. über gepulvertes KOH über. — Auch das Tetramethyläthylenoxyd addiert Ammoniak erst bei 100°; man erhitzt mit dem zehnfachen Volumen 33%ig. wss. Ammoniaks 10 Stdn. lang im Einschmelzrohr. Das *Tetramethyläthanolamin*, $C_6H_{15}ON$, wird aus der ammoniakalischen Lsg. durch Ätzkali abgeschieden und fraktioniert destilliert; F. 0—2°; Kp_{756}. 162—164°. Ausbeute 67%. Die sirupöse, eigenartig riechende Fl. hat die D^0. 0,9335; sie zieht aus der Luft W. an u. verwandelt sich in das Hydrat $C_6H_{15}ON + 6H_2O$ vom F. 30—32°; die durchsichtigen Täfelchen verlieren im Exsiccator über KOH ihr Krystallwasser und verwandeln sich in das flüssige, wasserfreie Oxyamin. Die gleiche Wirkung erzielt man durch Hinzugabe von trockenem KOH zu dem Hydrat. Umgekehrt erstarrt die wasserfreie Base mit W. unter Erwärmung zu einer krystallinischen Masse. — Wird das Oxyamin mit $NaNO_2$ und Eg. in wss. Lsg. behandelt, so erhält man hauptsächlich *Pinakon*, daneben entsteht auch *Pinakolin*.

Einw. von NH_3 auf Tetramethyläthylenchlorhydrin. Bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 45° erhält man aus dem Chlorhydrin mit wss. Ammoniak Tetramethyläthylenoxyd; nur durch längeres Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohr entsteht das Oxyamin. Als Zwischenprod. der Einw. von NH_3 auf das Chlorhydrin erscheint also das Oxyd; Glykole hingegen konnten weder in diesem Fall, noch in früheren Fällen erhalten werden, obgleich wss. NH_3 zur Rk. genommen wurde.

Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

$$CH_3\cdot\overset{\overset{O}{\frown}}{CH}\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 + NH_3 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \text{ oder } CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3;$$

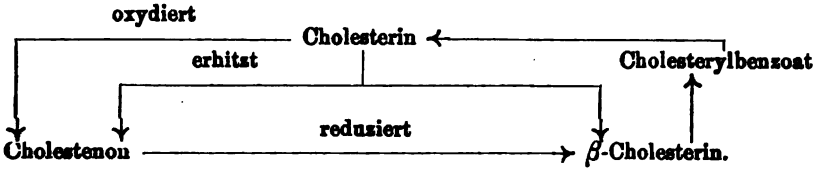
$$(CH_3)_2 : \overset{\overset{O}{\frown}}{C}\cdot C : (CH_3)_2 + NH_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(NH_2)(CH_3)_2.$$

Die Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: 1. Die Leichtigkeit der Anlagerung von NH_3 an α-Oxyde hängt nicht in so starker Weise von der Konstitution derselben ab, wie die Addition von W. — 2. Hierbei macht sich ein direkter Gegensatz in der Wirkung des Ammoniaks u. des W. geltend; in Fällen, wo NH_3 sich schwierig anlagert, findet eine Wasseraddition leicht statt und umgekehrt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1061—76; Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 84—99. 18/1. 1908. [16/7. 1907.] Warschau. Univ.-Lab.) LUTZ.

W. Tschelinzew, *Untersuchung über den Einfluß der Radikale auf den Charakter der komplementären Valenzen des Sauerstoffs.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1015—19. — C. **1907**. I. 704.) LUTZ.

W. Tschelinzew, *Untersuchung eines Falles von Isomerie unter den Oxoniumverbindungen von Grignard und Baeyer.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1019 bis 1023. — C. **1907**. I. 943.) LUTZ.

Otto Diels und Karl Linn, *Zur Kenntnis des Cholesterins.* (V. Mitteilung.) (Vgl. DIELS, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1371; C. **1906**. I. 1649.) Die Vff. weisen nach, daß dem *Cholesterin*, $C_{27}H_{46}O$, und dem *Cholestenon*, $C_{27}H_{44}O$, ein und dasselbe Ringsystem zugrunde liegt, daß also diese Verbb. in normalem Verhältnis eines sekundären Alkohols zum zugehörigen Keton stehen. — Während reines Cholesterin beim Erhitzen nicht verändert wird, gibt ein nicht ganz aschefreies, Fe- und Zn-Verbb. enthaltendes Cholesterin, wie es bei der Darst. aus Eigelb gewonnen wird, beim Erhitzen auf 300—320° neben Cholestenon ein Isomeres des Cholesterins, das *β-Cholesterin*. Dieses entsteht andererseits aus dem Cholestenon durch Reduktion und wird durch Benzoylchlorid in das bekannte Cholesterylbenzoat übergeführt, welches bei der Verseifung das gewöhnliche Cholesterin liefert. Es bestehen also folgende einfachen Beziehungen:



Zur Darst. des β-Cholesterins erhitzt man das gewöhnliche Cholesterin auf 310—315° (Badtemperatur) bis zur Beendigung der Wasserstoffentw. und gießt die auf ca. 150° erkaltete Schmelze in Aceton, wobei das Cholestenon in Lsg. geht, und das β-Cholesterin sich als sandiges Pulver ausscheidet. Letzteres wird aus h. Aceton in Nadeln vom F. 160° erhalten, gibt beim Zusammenschmelzen mit Cholesterin eine Depression des F. auf ca. 138°, ist im allgemeinen in den einzelnen Lösungsmitteln schwieriger l. als das Cholesterin, liefert bei der Bromierung das gewöhnliche Dibromcholesterin und wird durch Na + Amylalkohol zu α-Cholestanol reduziert. — Aus der bei der obigen Darst. erhaltenen Acetonmutterlauge wird durch vorsichtiges Eindampfen u. Umkrystallisieren aus Methylalkohol u. schließlich aus Aceton das Cholestenon (F. 79—80°) in reinem Zustande gewonnen. — Beim Erhitzen des β-Cholesterins mit Benzoylchlorid zunächst auf 150—165° und schließlich auf 190—195° wird das bekannte *Benzoylcholesterin* erhalten, das durch seinen doppelten F. identifiziert wird. — Beim Kochen mit alkoh. KOH gibt die Benzoylverb. das gewöhnliche Cholesterin vom F. 148°. — Zur Überführung des Cholestenons in β-Cholesterin wird das Keton in sd. A. gelöst und Na eingetragen. Aus dem

durch Verdünnen mit W. und Ansäuern mit HCl erhaltenen, krystallinischen Nd. wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton das β-Cholesterin in breiten Prismen vom F. 160° gewonnen. Die alkoh., bezw. acetonischen Mutterlaugen geben Gemische von verschiedenen Substanzen, vermutlich β-Cholesterin, β-Cholestanol und vielleicht auch Cholesterin. — Durch vergleichende Schmelzpunkts- und optische Bestst. wurde für die aus Gallensteinen, Eigelb und Gehirn gewonnenen Cholesterine die Identität festgestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 260—66. 8/2. [21/1.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Paul Hoering, *Bemerkung zur Abhandlung von J. Houben und Karl Führer: Über Alkylglykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen.* Vf. unterzieht die Mitteilung der genannten Autoren (S. 447) einer kritischen Besprechung, in welcher er unter anderem hervorhebt, daß die Frage, wie *Natriumäthylat auf die Dihalogenide von Propenylphenoläthern und deren Derivate* (und damit auch auf die von ihnen sich ableitenden *Halohydrinäther*) einwirkt, im Anschluß an die älteren Arbeiten von HELL u. POND von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2174; C. **1907**. II. 234) bereits nahezu vollständig gelöst sei. Ferner macht er darauf aufmerksam, daß die angekündigten Verss., die Glykolchlorhydrinäther mit Ätznatron zu verseifen und dann in die Ketone umzuwandeln, resultatlos verlaufen dürften, da die hierbei als Zwischenprodd. auftretenden ungesättigten Äther (Alk·O·C(R) : CH_2 zwar von Säuren in der angedeuteten Richtung leicht verändert werden, gegen Alkalien aber im allgemeinen durchaus beständig sind. In Verbb., wie dem gegen alkoh. Kali ebenfalls sehr widerstandsfähigen Propenylbenzoldibromid, ist es dagegen gelungen, mit Natriumacetat zuerst das α-Bromatom zu ersetzen und so ein Acetat zu gewinnen, in welchem nunmehr auch das zweite Bromatom leicht mittels Alkali eliminiert werden konnte. Bei sehr reaktionsfähigen Dibromiden läßt sich eine glatte, von keiner Substitution begleitete HBr Abspaltung oft in der Weise erzielen, daß man das Natriumäthylat durch *Mentholnatrium* ersetzt; die betreffenden Verss. sollen in kurzem veröffentlicht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 173—75. 8/2. [10/1.] Berlin. Privatlab. d. Vf.) STELZNER.

K. A. Hofmann und G. Bugge, *Platinblau.* Das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1777; C. **1907**. I. 1740) beschriebene, aus Platinchlorürdisacetonitril durch Einw. von $AgNO_3$-Lsg. erhaltene Prod., welches eine tiefblaue Lsg. gibt, ist als *Platoacetamid*, $Pt(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2 + 1H_2O$, erkannt worden. Zur Darst. schüttelt man gleiche Teile Platinchlorürdisacetonitril und Ag_2SO_4 mit der 5-fachen Menge W. mehrere Stunden bei Zimmertemperatur. Wenn die Blaufärbung nicht mehr zunimmt, mischt man mit dem 10-fachen Volumen Methylalkohol, filtriert und fällt mit Ä. Bei nochmaliger, langsamer Fällung mit Ä. erhält man tiefblaue Krystalle mit roten Reflexen (günstig wirkt dabei die Ggw. von ca. 0,1% H_2SO_4). Das Mol.-Gew. durch Gefrierpunkt in W. ergab 334 (statt 329). Die Lichtabsorption erstreckt sich auf das äußere, weniger brechbare Rot und auf das Gelb in der Nähe der Na-Linie. Läßt man die Lsg. mit kons. HCl und der berechneten Menge KCl im Vakuum über H_2SO_4 eindunsten, so krystallisiert Platinchlorürchlorkalium neben sehr wenig Kaliumchloroplatinat aus; die Verb. enthält also zweiwertiges Pt. Daß der Substanz Acetamid zugrunde liegt, ist daraus zu schließen, daß Platinchlorürchlorkalium und Acetamid in W. mit $AgNO_3$ die gleiche Blaufärbung liefern. — Die B. findet statt, indem die durch Fällung des AgCl frei werdende Mineralsäure die Anlagerung von W. an das Nitril bewirkt; aus dem gebildeten Oxyplatoacetamid tritt W. aus, während das Pt durch normale Valenzen sich an den N kettet. — Das Ag-Salz kann durch Thallosulfat oder Natriumacetat ersetzt werden. (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. **41**. 312—14. 8/2. [11/1.] München. Chem. Lab. der K. Akad. der Wiss.) JOST.

Th. Curtius, August Darapsky u. August Bockmühl, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester.* Während Diazoacetamid mit Alkalien infolge intramolekularer Umlagerung in 5-Triazolon, bezw. 5-Oxy-1,2,3-triazol übergeht (vgl. CURTIUS, THOMPSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4140; C. **1907**. I. 278), ist es nicht gelungen, durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Diazoessigester unter Zwischenbildung von Diazoacethydrazid in analoger Weise N-Aminotriazolon zu erhalten; es findet selbst bei anhaltendem Erhitzen keinerlei Rk. statt. Bei Einw. von Hydrazin auf Diazoacetamid erhielten Vff. unter NH_3-Entw. das Hydrazid der Azidoessigsäure (II.), das auch aus Diazoessigester, aber nur durch Einw. von überschüssigem, wasserfreiem Hydrazin unter lebhafter NH_3-Entw. erhältlich ist. Vff. haben schließlich aus Jodessigester und Stickstoffsilber den bisher unbekannten Azidoessigester (I.) dargestellt u. diesen in sein Hydrazid übergeführt; letzteres liefert mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt, das sich als völlig identisch erwies mit dem Benzalderivat (III.) der aus Diazoacetamid und Hydrazinhydrat bereiteten Verb.:

$$J\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \xrightarrow{N_3Ag} \text{I. } \begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!>\!N\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \xrightarrow{N_2H_4}$$

$$\text{II. } \begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!>\!N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \xrightarrow{C_6H_5\cdot CHO} \text{III. } \begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!>\!N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5.$$

Zur Darst. von *Diazoacetamid*, $C_2H_3ON_3$ (vgl. CURTIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 958; Journ. f. prakt. Ch. [2] **38**. 411), empfehlen Vff., 150 g Diazoessigsäuremethylester mit 1 l 10%ig. NH_3 nach erfolgter Lsg. bei Zimmertemperatur 3 Monate stehen zu lassen u. dann im Vakuum einzudunsten (Ausbeute an reiner Verb. 26,6% der Theorie). — I. Beim längeren Digerieren dieser Verb. mit Hydrazinhydrat auf 60—70°, Eindampfen im Vakuum über H_2SO_4, Lösen des nicht krystallisierenden Sirups in W. und Schütteln der mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Lsg. mit Benzaldehyd erhält man *Azidoessigsäurebenzalhydrazid*, $C_9H_9ON_5$ (III.); Nadeln (aus h. A. nach vorherigem Auswaschen mit Ä.), F. 149° unter Gasentw.; ll. in w. A., wl. in Ä. und k. Bzl., unl. in W. Beim Einkochen mit verd. H_2SO_4 geht mit den Wasserdämpfen zunächst Benzaldehyd über, später lebhafte N-Entw., beim Erkalten fällt Hydrazinsulfat aus; mit Alkali übersättigt, gibt die H_2SO_4-Lsg. NH_3. — II. Schüttelt man Diazoessigsäuremethyl- oder -äthylester mit überschüssigem, wasserfreiem Hydrazin, so erhält man sofort unter spontaner Erwärmung und heftiger NH_3-Entw. eine homogene Mischung. Nach kurzem Stehen übersättigt man unter Eiskühlung mit verd. H_2SO_4, filtriert vom wl. Hydrazinsulfat ab und versetzt mit Benzaldehyd. Die zunächst entstehende Fällung von Benzaldazin wird rasch abfiltriert und aus dem Filtrat durch weiteren Benzaldehyd *Benzalazidoessigsäurehydrazid* (III.) abgeschieden. — III. Das aus 6 g Stickstoffkalium (in W.) und 80 ccm n. $AgNO_3$-Lsg. erhaltene, mit W., A. u. Ä. gewaschene N_3Ag wird in eine Lsg. von 10,7 g Jodessigester (Kp_{20}. 78°) in 50 ccm Ä. eingetragen, nach 12-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur noch 6 Stdn. bei 50° am Rückflußkühler digeriert, vom AgJ u. unverbrauchten N_3Ag abfiltriert, das Filtrat bis zur Hälfte abdestilliert, mit 7,3 g (2 Mol.) Diäthylamin versetzt und 12 Stdn. sich selbst überlassen. Durch fraktionierte Dest. im Vakuum der mit W. und stark verd. HCl gewaschenen und getrockneten äth. Lsg. wird der reine *Azidoessigsäureäthylester*, $C_4H_7O_2N_3 = N_3\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, als farbloses, leicht bewegliches Öl erhalten; Kp_{21}. 75°; Geruch an

Chloressigester erinnernd. Nach Zusatz von überschüssigem Hydrazinhydrat und Stehenlassen im Vakuum über H_2SO_4 hinterbleibt *Azidoessigsäurehydrazid* als farbloser, nicht krystallisierender Sirup. Durch Lösen in W., Ansäuern mit wss. H_2SO_4 und Schütteln mit Benzaldehyd wird leicht Benzalazidoessigsäurehydrazid (III.) erhalten. — Letzteres gibt beim Verreiben mit k. konz. HCl und mehrmaligem Ausschütteln mit Ä. bei völligem Verdunsten im Vakuum das äußerst hygroskopische Azidoessigsäurehydrazidchlorhydrat; auch B. von Hydrazindichlorhydrat durch eine sekundäre Spaltung des primär entstandenen Azidoessigsäurehydrazids in Hydrazin und freie Azidoessigsäure wurde von den Vff. hierbei beobachtet.

Versetzt man die wss., eiskalte Lsg. obigen Chlorhydrats mit $NaNO_2$, so trübt sich die Mischung sofort unter B. von *Azidoessigsäureazid*, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$; explosives, farbloses, ungemein scharf und stechend riechendes Öl (aus Ä.), unl. in W. Beim Erwärmen desselben mit Alkali erfolgt rasch Verseifung zu azidoessigsaurem u. stickstoffwasserstoffsaurem Alkali. Liefert mit Hydrazin wieder Azidoessigsäurehydrazid zurück. — *Azidoessigsäure*, $N_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurde bisher nur in geringer Menge durch Zers. von azidoessigsaurem Ba in wss. Lsg. mit H_2SO_4 erhalten; scharf riechende, farblose Fl. von stark saurer Rk. — Na-Salz, krystallinisch, sll. in W. — Ba-Salz, Tafeln. — $N_3 \cdot CH_2 \cdot COOAg$, Nadeln (aus h. W.), verpufft beim Erhitzen und färbt sich am Licht langsam dunkel. — Durch Einw. von starken Mineralsäuren auf Azidoessigester wird kein N_3H abgespalten, sondern N entwickelt; daneben bildet sich NH_4-Salz. Auch mit starkem Alkali findet NH_3- und N-Entw. statt unter B. von Oxalsäure u. Glykolsäure. Erstere wurde durch ihr wl. Phenylhydrazinsalz (F. 176°) identifiziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 344—56. 8/2. [13/1.*] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

Th. Curtius, August Darapsky u. Ernst Müller, *Über Nitrosodiglykolamidsäureester und Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid.* Wie im vorstehenden Ref. erwähnt, wird Diazoessigester von Hydrazinhydrat selbst bei anhaltendem Erhitzen nicht angegriffen. Vff. haben nun beobachtet, daß der aus einem käuflich bezogenen Präparat von salzsaurem Glycinmethylester in üblicher Weise bereitete, aber nicht fraktionierte rohe Diazoester lebhaft mit Hydrazinhydrat u. B. des Hydrazids der Nitrosodiglykolamidsäure reagierte. Bei der fraktionierten Dest. dieses rohen Diazoesters im Vakuum ging nur wenig Diazoessigsäuremethylester, in der Hauptsache aber *Nitrosodiglykolamidsäuremethylester*, $C_6H_{10}O_5N_2 = NO \cdot N{<}(CH_2 \cdot CO_2CH_3)_2$, über; zähes, gelbes Öl, Kp_{17}. 162°; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. Der erwähnte sog. salzsaure Glycinmethylester bestand somit zum größten Teil aus salzsaurem Diglykolamidsäureester, der mit HNO_2 die entsprechende Nitrosoverb. lieferte.

Äquimolekulare Mengen Nitrosodiglykolamidsäureester und Hydrazinhydrat erstarren rasch unter lebhafter Erwärmung zu einem Krystallbrei von *Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid*, $C_4H_{10}O_3N_6 = NO \cdot N{<}(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$; große rhombische oder monokline Tafeln (aus w. W.), F. 175° unter Zers. Zeigt die LIEBERMANNsche Rk. und entwickelt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Stickstoffwasserstoff. Gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd in wss. Lsg. *Dibenzalnitrosodiglykolamidsäurehydrazid*, $C_{18}H_{18}O_3N_6 = NO \cdot N{<}(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$; weißer Nd., F. 215° unter Zers., kaum l. in sd. A., unl. in W. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosork. — Versetzt man eine essigsaure Lsg. von Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid mit $NaNO_2$ und etwas HCl unter guter Kühlung, so scheidet sich *Nitrosodiglykolamidsäureazid*, $NO \cdot N{<}(CH_2 \cdot CO \cdot N_3)_2$, ab; gelbes Öl von eigentümlichem Geruch, l. in Ä. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 356—58. 8/2. [13/1.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

Rudolph Bauer, *Über Oxalsäureimidchloride. Berichtigung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2650; C. **1907**. II. 223.) Das *p-Methylisatin* schmilzt nicht, wie l. c. angegeben, bei 155°, sondern bei 187° (vgl. OSTROMISSLENSKI, S. 456). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 450. 2/8. [14/1.].) SCHMIDT.

G. Favrel, *Einwirkung der Diazochloride auf die α- oder γ-Bromacetessigester.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 194; C. **1907**. II. 1061.) Die γ-Bromacetessigester verhalten sich den Diazochloriden gegenüber genau so, wie die γ-Chloracetessigester. — *Phenylhydrazon-3 des Brom-1-butandion-2,3-säureäthylesters*, $C_{12}H_{13}O_3N_2Br$ = $BrCH_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 78 bis 80°. Als Nebenprod. entsteht etwas *Diphenylformazyläthylformiat*, F. 117°. — *o- und p-Toluylhydrazon-3 des Brom-1-butandion-2,3-säureäthylesters*, $C_{13}H_{15}O_3N_2Br$, Krystalle aus A., F. 108—110°, bezw. 82—83°. — *Phenylhydrazon-3*, bezw. *o-Toluylhydrazon-3 des Brom-1-butandion-2,3-säuremethylesters*, $C_{11}H_{11}O_3N_2Br$, bezw. $C_{12}H_{13}O_3N_2Br$, F. 104—105°, bezw. 139—140°. — Im Gegensatz zum α-Chloracetessigester bildet der α-Bromacetessigester mit den Diazochloriden Körper, deren Zus. mit derjenigen der Hydrazone-3 der Brom-1-butandion-2,3-säureester übereinstimmt. Die Einw. der Diazochloride auf die α- oder γ-Bromacetessigester kann also nicht zur Unterscheidung der beiden Esterreihen dienen.

Der *α-Bromacetessigester* ist sehr wenig beständig; er geht oberhalb 0° in wenigen Augenblicken unter plötzlich auftretender Wärmeentw. in den γ-Bromester über. — Nimmt man die Bromierung des Acetessigesters durch die äquimolekulare Menge Brom bei —15 und —20° vor, so erhält man den *γ-Dibromacetessigester*. — *p-Toluylhydrazon-3 des Dibrom-1-butandion-2,3-säureäthylesters*, $C_{13}H_{14}O_3N_2Br_2$, F. 102 bis 103°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1238—41. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

Peter Bergell u. Johannes Feigl, *Über neue Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak.* 2. Mitteilung. *Diglycinimid*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (vgl. BERGELL, Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 207; C. **1907**. I. 1317), ist gegen SS. sehr widerstandsfähig, gegen Alkalien ungemein empfindlich. Bei Behandlung mit NaOH in der Wärme wurden $^2/_3$ des gesamten N als NH_3 ausgetrieben, ebenso mit $Ba(OH)_2$ $Ca(OH)_2$ in der Wärme. NaOH ist bereits in der Kälte wirksam; relativ beständig ist Diglycinimid in der Kälte gegen MgO und $NaHCO_3$. — *Benzoylglycinimid* ließ sich mit ganz verd. NaOH in Hippursäure, Glykokoll und NH_3 zerlegen. Durch Fermente (Magensaft und Pankreassaft) waren Diglycinimid u. Benzoyldiglycinimid nicht spaltbar. — Zur Darst. des *Alaninglycinimids* wurde das Methyldichlordiacetimid (aus Chlorpropionitril und Chloressigsäure) dargestellt; Einw. des NH_3 in der Wärme führt zu Zers.; nur bei Einw. unter guter Kühlung entsteht in geringer Ausbeute das Hydrochlorat des Alaninglycinimids.

Für die Anlagerung der Chloressigsäure an das Chloracetonitril wird am besten im geschlossenen Rohr 40 Stdn. auf 105° erhitzt (Ausbeute an Dichlordiacetimid 69%). Zur Amidierung wird mit Vorteil das gepulverte Dichlordiacetimid in die doppelte Gewichtsmenge 25%ig. wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur langsam eingetragen. Das reine *Diglycinimidchlorhydrat* (gereinigt durch Fällung mit absol. A. aus der wss. Lsg.), aus A. verfilzte, feine Nädelchen; aus W. derbe, prismatische Täfelchen. Besitzt sauren Geschmack. — *Diglycinimidplatinchlorid*, $(NH_2CH_2CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2NH_2)_2PtCl_6$, aus h. W. prismatische Blättchen, mit $HgCl_2$, $CdCl_2$ gleichfalls Doppelsalze. — Mit Phosphormolybdänsäure in wenig verd. Lsgg. gelbe, krystallinische Fällung; aus h. W. dreiseitige Prismen. Mit Phosphorwolframsäure schon in sehr verd. Lsgg. amorphe, weiße Ndd. — *Diglycinimidpikrat*, $NH_2CH_2 \cdot$

$CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus h. verd. A. lange Nadeln, F. 231°. — *Diglycinimidpikrolonat*, $NH_2CH_2CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2NH_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, aus 50%igem A. spitze Blättchen. Zersetzungspunkt 212°. — *Benzoyldiglycinimid*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2NH_2$. 3 g Diglycinimidchlorhydrat, mit 10 ccm W. gelöst und mit einer Lsg. von 1,7 g Natriumbicarbonat versetzt. Unter guter Kühlung werden 1,7 g Natriumbicarbonat u. 2,5 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Aus A. weiße, mikrokrystallinische Aggregate, F. 231°, Ausbeute fast quantitativ. In W. fast unl., ll. in h. A., wl. in Methylalkohol, k. A., fast unl. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl., PAe. Ist indifferent und besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. In der Kälte gegen verd. Laugen ziemlich beständig. Wird von verd. HCl nicht, von starker HCl zerlegt. — *Carbäthoxyldiglycinimid*, $C_2H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2NH_2$. 3 g Diglycinimidchlorhydrat, in wenig W. gel., werden mit einer Lsg. von 1,7 g Natriumbicarbonat in 10 ccm W. versetzt, unter guter Kühlung 5,5 g chlorkohlensaures Äthyl und 5 g Natriumbicarbonat, in 24 ccm W. gel., hinzugesetzt. Nach beendeter Rk. neutralisiert man mit n. HCl, extrahiert die im Vakuum bei 45° völlig eingeengte M. mit Aceton, woraus die Substanz dann auskrystallisiert. Ausbeute 88%. L. in A.; kann daraus durch Bzl. oder PAe. gefällt werden. Blättchen, F. 172°, über 230° Zers. Unl. in k. und h. W., wl. in k. A. und Aceton, fast unl. in PAe., Ä., Bzl. — *Chloracetyldiglycinimid*, $Cl \cdot CH_2CO \cdot NH_2CH_2CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2NH_2$. Darst. wie beim Carbäthoxylkörper. Aus h. A. dünne Prismen. Ausbeute 67%, F. 174°. Unl. in k., wl. in h. W. Sehr empfindlich gegen Alkalien u. NH_3. Wl. in Aceton, Chlf., k. A., fast unl. in Ä., PAe., Bzl. — Bei Einw. des NH_3 entstandene Körper $C_2H_3N_3O_2$ (Mol.-Gew. 171). Aus verd. A. derbe Spieße, F. 228°. Ll. in W., wl. in A., Chlf., unl. in Bzl., Ä., Aceton, PAe. In wss. Lsg. schwach sauer. — *Chlorpropionnitril*, $Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. Zu 100 g PCl_5 werden unter starker Kühlung 50 g Aldehydcyanhydrin zugetropft, dann aus dem Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum möglichst alle HCl entfernt, dann auf dem Wasserbade bei 50° alles Destillierbare übergetrieben, das Destillat einer fraktionierten Dest. unterworfen. Kp. bei gewöhnlichem Druck 122,5—123°. Ausbeute ca. 20 g. — *Methyldichlordiacetimid*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Molekulare Mengen Chlorpropionitril und Chloressigsäure werden gemischt, 20 Stdn. im Rohr auf 103° erhitzt. Aus heißer Benzollsg. nach dem Versetzen mit PAe. Nädelchen, F. 108°. Leicht l. in k. A. und Methylalkohol, h. Chlf., CCl_4, wl. in PAe., Bzl., Toluol, Ä., Aceton, W., fast unl. in CS_2. — *Alanylglycinimidchlorhydrat*, $CH_3 \cdot CH(NH_2)CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Nädelchen. Sintert bei 230°, schm. bei 236°. Ll. in W., beständig in saurer Lsg., von Alkalien schon in der Kälte zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 258—87. 28/1. 1908. [7/12. 1907.].) Rona.

A. Peratoner u. **E. Azzarello**, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate.* I. *Cyan.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 76—95. — C. **1907**. II. 1491.) Roth-Cöthen.

A. Tamburello u. **A. Milazzo**, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf Cyan und seine Derivate.* II. *Halogenverbindungen.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 95—102. — C. **1907**. II. 1738.) Roth-Cöthen.

A. Peratoner u. **F. C. Palazzo**, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate.* III. *Blausäure.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 102—26. — C. **1908**. I. 21 u. 625.) Roth-Cöthen.

K. A. Hofmann und **H. Kirmreuther**, *Einwirkung von alkalischem Queck-*

silbercyanid auf Halogenäthylen und -acetylen. Durch Zusatz von KOH erlangt Hg-Cyanidlsg. eine unerwartete Reaktionsfähigkeit. Während die wss. Lsg. beim Einleiten von reinem Acetylen keinerlei Abscheidung gibt, erhält man bei Ggw. von einigen % KOH sofort weißes Hg-Acetylid. — Schüttelt man Acetylentetrabromid mit $Hg(CN)_2$ in W. + KOH, so scheidet sich allmählich das Quecksilbercyanidbromid in glänzenden Blättchen ab, und der intensive Geruch des Dibromacetylidens macht sich geltend. Werden dann, nach 10-stdg. Einw., die l. Salze mit W. ausgewaschen und der Rückstand in w. Ä. gelöst, so hinterbleiben beim Eindunsten der Lsg. Krystalle, denen polymeres Dibromacetyliden als widerlich riechendes Öl anhaftet. Zur Reinigung fällt man die h. alkoh. Lsg. mit W. und krystallisiert aus Ä. um. Das so erhaltene *Mercuritribromäthylenid*, $Hg(CBr:CBr_2)_2$, bildet doppeltbrechende Prismen von lebhaften Polarisationsfarben; F. 141°; l. in A. und Ä. H. W. wirkt nicht ein; auch sd. 10%ige HCl greift kaum an; durch Einw. von gelber Schwefelammoniumlsg. entsteht Schwefelquecksilber und Tribromäthylen; h. KCN-Lsg. in großem Überschuß spaltet sehr langsam unter B. von $Hg(CN)_2$ und Tribromäthylen.

Mercuritrichloräthylenid, $Hg(CCl:CCl_2)_2$, bereitet man durch Schütteln von Trichloräthylen mit alkal. $Hg(CN)_2$-Lsg. Nach mehrtägiger Einw. trennt man die ölige Schicht ab u. dampft ein; farblose, stark glänzende, doppeltbrechende Platten aus Ä.; F. 83°; ll. in Ä., A. und Trichloräthylen. Gelbes Schwefelammonium spaltet unter Abscheidung von Schwefelquecksilber Trichloräthylen ab; Sodapermanganatlsg. wird reduziert; h. 10%ige HCl ist fast wirkungslos, auch KCN greift nur sehr langsam an. Mit Wasserdämpfen scheint die Verb. unzers. flüchtig zu sein. — *Mercurichloracetylid*, $Hg(C:CCl)_2$, erhält man durch Einleiten von *Chloracetylen*, das durch Erwärmen von Trichloräthylen mit alkoh. KOH und Waschen des Gases mit W. und kons. H_2SO_4 gewonnen wird, in alkal. $Hg(CN)_2$-Lsg. Dünne, rechteckige, stark glänzende, doppeltbrechende Platten aus Ä., die parallel den Diagonalen auslöschen; F. 185°; verpufft bei 195° unter Feuererscheinung und starker Rußbildung. Durch h. HCl tritt nur langsam Spaltung ein; w. KCN-Lsg. entwickelt ein leicht entzündliches Gas (Monochloracetylen). $HgCl_2$-Lsg. liefert lanzettförmige Kryställchen, die sich sehr leicht in KOH lösen; aus dieser Lsg. fallen durch Essigsäure weiße, in HCl l. Flocken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 314—17. 8/2. [15/1.] München. Chem. Lab. der K. Akad. der Wiss.) JOST.

K. A. Hofmann u. **H. Wagner**, *Die Reaktionsfähigkeit des Quecksilbercyanids.* Obwohl das Quecksilbercyanid in wss. Lsg. den elektrischen Strom nicht meßbar leitet, reagiert es, entgegen der weit verbreiteten Anschauung, sowohl mit gewissen Ag-Salzen wie mit KOH. Bei der Trennung des Pd von anderen Platinmetallen fällt man ersteres als Cyanür mittels Hg-Cyanid. Da aber die Lsgg. HCl enthalten, könnte sekundär entstandener HCN die Fällung bewirken; doch liefert auch Palladiumsulfat, dessen S. in verd. Zustande Hg-Cyanid nicht angreift, sofort helle Flocken von Pd-Cyanür. — Auch gegen Ag-Salze, die allgemein zum Nachweis u. zur Best. von Cyanionen dienen, zeigen die Cyangruppen, trotz des Mangels an elektrischer Dissoziation, eine ähnlich schnelle Wirksamkeit, wie man sie sonst nur den Ionen zuschreibt. Man erhält schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich Cyansilber, wenn man Ag-Acetat oder -Nitrit mit Hg-Cyanid in wss. Lsg. zusammenbringt. Da bei der Umsetzung mit Ag-Acetat neben AgCN auch Hg-Acetat entsteht, welches AgCN löst, so ist die Fällung in diesem Falle unvollständig.

Beim Einengen solcher AgCN-Lsg. (äquivalente Mengen) krystallisiert das Doppelsalz *Quecksilbercyanid-Quecksilberacetat*, $Hg(CN)_2 \cdot Hg(CH_3CO_2)_2$, in langen, zugespitzten, doppeltbrechenden Prismen. In der klaren wss. Lsg. erzeugt Ag-Acetat erst bei starkem Überschuß eine weiße Trübung. Mit Rücksicht auf das Massen-

wirkungsgesetz muß mit dem Steigen der Konzentration an Hg-Acetat auch die des Silberacetats erhöht werden, um Cyansilber abzuscheiden. — Mit Ag_2SO_4 liefert Hg-Cyanid bedeutend weniger AgCN, und $AgNO_3$ erzeugt nur in starker Verdünnung eine helle Trübung. Aus konzentrierterer Lsg. fällt sofort das wl. Doppelsalz $Hg(CN)_2 \cdot AgNO_3 + 2H_2O$ in farblosen Prismen. Hier wie beim Sulfat kommt die Komplexbildung zustande durch Zusammentritt von Ionen mit einem Neutralteil. — 10%ige KOH löst $Hg(CN)_2$ im Vergleich zu reinem W. sehr schnell und reichlich (ca. 1 : 5); die Lsg. wirkt stark oxydierend gegen A., Glycerin usw. und bildet, unter Hg-Abscheidung, mit Benzaldehyd Benzoin und mit Pikrinsäure isopurpursaures K. — Löst man 13 g Hg-Cyanid in einer Lsg. von 13 g reinem KOH in 20 g Wasser bei 40°, so krystallisiert bei + 5° das *Anlagerungsprodukt* $[Hg(CN)_2]_2KOH \cdot H_2O$ in stark glänzenden, farblosen Prismen; sll. in W. mit stark alkal. Reaktion; $AgNO_3$ fällt sofort reines AgCN. — Verwendet man auf 13 g Hg-Cyanid 26 g KOH in 40 ccm W., so erhält man die *Verb.* $Hg(CN)_2 \cdot KOH$; langgestreckte, farblose Platten mit rhombischem Umriß, die sehr lebhafte Polarisationsfarben zeigen. — Beim Behandeln von gepulvertem $Hg(CN)_2$ mit gesättigter KOH entsteht, namentlich bei 40°, sofort gelbes HgO, das sich beim Verdünnen wieder klar löst. Bringt man das gelbe Quecksilberoxyd-Cyanidlaugegemisch auf Ton und läßt feuchte Luft zutreten, so findet in dem Maße, wie die Lauge eingesaugt wird, teilweise Wiedervereinigung von Oxyd und Cyanid zu basischem Oxycyanid statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 317—21. 8/2. [15/1.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) JOST.

G. Blanc, *Über die 2,2-Dimethyl- und 2-Isopropylcyclopropancarbonsäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 897.) Nachzutragen ist folgendes. *2-Isopropylcyclopropancarbonsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_2$, Kp_{16}. 90°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1241—47. 20/12. 1907. Paris. Organ. Lab. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

N. Demjanow u. **M. Dojarenko**, *Beiträge zur Aufklärung der Frage über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1000—15. — C. **1907**. II. 1158.) LUTZ.

N. Demjanow, *Die Ringerweiterung bei den cyclischen Aminen mit der Seitenkette* CH_2NH_2. *Über den Alkohol aus dem Amin* $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1077—85. — C. **1908**. I. 123.) LUTZ.

N. Demjanow u. **K. Fortunatow**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des Trimethylencarbinols und einiger Derivate desselben.* In Ergänzung eines früheren Artikels (vgl. Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges., S. 124) ist nachzutragen, daß beim Behandeln des Trimethylencarbinols mit wss., bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure ein Monobromid und ein Gemenge von Dibromiden entsteht. Das *Monobromid* vom Kp. 103° hat wahrscheinlich die Konstitution eines Trimethylenderivates, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CH_2Br$. — Der Hauptbestandteil der Dibromide ist die *Verbindung* $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2$ (Fraktionen vom Kp. 170—174° und 174—180°). Daneben entsteht in geringerer Menge das *Dibromid* $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ vom Kp. 196° und das *Dibromid* $CH_3CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (Fraktion vom Kp. 156—169°). Die ersten beiden wurden nachgewiesen, indem man die entsprechenden Fraktionen durch KCN in die Nitrile u. diese in die entsprechenden SS. überführte; es entstanden *α-Methylglutarsäure* aus dem ersten und *Adipinsäure* aus dem zweiten Dibromid. Die Natur des dritten Dibromids konnte dadurch erkannt werden, daß man die entsprechende

Fraktion mit PbO und W. erhitzte und eine Fl. mit Aldehydrkk. erhielt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1085—94. 18/1. Petrowskoe-Rasumowskoe bei Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

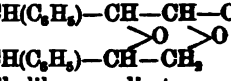
N. Demjanow, *Die Umwandlung des Tetramethylenringes in den Trimethylenring.* (Vergl. KISHNER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 304; C. **1905**. I. 1703.) PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **65**. 950) erhielt bei der Einw. von salpetriger S. auf *Cyclobutylamin*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot NH_2$, einen Alkohol, C_4H_8O, dem er auf Grund der Entstehungsweise und der B. des Bromids, $CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, die Formel $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot OH$ zuschrieb. In der Erwägung, daß bei solchen mit tiefgreifender Isomerisation verbundenen Rkk. die Entstehungsweise nicht die Strukturformel begründet, und daß andererseits auch der Alkohol $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CH_2OH$ (vergl. vorstehendes Referat) bei Einw. von HBr dasselbe Bromid bildet, unterwirft Vf. den Alkohol, Kp. 123—124°, einer neuen Unters. Sein *Phenylurethan* bildete aus verd. A. Nadeln; die verschiedenen Portionen schmolzen bei 112, 100 und 85°; die Oxydation zum Aldehyd wurde unter denselben Bedingungen wie beim Trimethylenalkohol (vergl. DEMJANOW und FORTUNATOW, S. 124) ausgeführt, das aus demselben dargestellte Semicarbazon nach der früher (vergl. DEMJANOW, S. 124) angegebenen Methode zerlegt in das Semicarbazon des Cyclobutanons, F. 202°, und in das Semicarbazon des Trimethylenaldehyds, F. 126—127°, das durch verd. SS. unter B. des Aldehyds zerlegt wird. — Das Oxydationsprod. des aus Cyclobutylamin erhaltenen A. ist also eine Mischung von *Ketotetramethylen* und *Trimethylenaldehyd*, und bei der B. des A. aus dem Amin hat sich der Tetramethylenring zum Trimethylenring isomerisiert, wobei wahrscheinlich ein bicyclischer KW-stoff eine Übergangsstufe bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4961—63. 28/12. [22/11.] 1907. Petrovskoje-Rasumovskoje.) BUSCH.

N. Demjanow und **M. Dojarenko**, *Über einige Umwandlungen des Cyclobutanols.* (*Aus dem Gebiete der Isomerisationserscheinungen der einfachen cyclischen Verbindungen.*) Bei der *Oxydation des Cyclobutanols*, dargestellt durch Einw. von J auf tetramethylencarbonsaures Ag (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2594; C. **1907**. II. 1158), mit Chromsäure resultiert eine Mischung von *Trimethylenaldehyd* u. *Cyclobutanon*, die durch Darst. der Semicarbazone charakterisiert und getrennt wurden; das des Aldehyds war in vorherrschender Menge vorhanden. Vff. schließen daraus, daß die früher beschriebene Umwandlung der Tetramethylenverb. in die des Trimethylens möglicherweise hauptsächlich bei der Oxydation, nicht nur bei der Einw. von salpetriger S. auf das Amin $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot NH_2$ stattgefunden hat.

PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **65**. 950) hatte bei der Einw. von HBr auf den aus Cyclobutylamin dargestellten Alkohol $C_4H_7 \cdot OH$ ein *Monobromid*, C_4H_7Br, dem er die Struktur $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot Br$ zuschrieb, und das Dibromid, $CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, erhalten. Vff. fanden fast ausschließlich das erste, indem sie die bei 0° gesättigte wss. HBr 20 Minuten bei nicht über 70° auf den A. einwirken ließen, in sehr guter Ausbeute. Es ist eine wasserhelle Fl., Kp. 105—106°, sie bräunt sich allmählich beim Stehen unter Einw. des Lichtes; $d^{15}_{15} = 1{,}4155$, $d^{18,5}_{18,5} = 1{,}410$, $d^{20}_{20} = 1{,}407$, $d^{22}_{22} = 1{,}406$, $n_D^{19} = 1{,}476$, Mol.-Refr. 27,00 (ber. 26,28), Inkrement 0,72. Das aus dem Trimethylencarbinol (S. 124) erhaltene Bromid zeigte den Kp. 105—106°, $d^{15}_{15} = 1{,}403$, $d^{18,5}_{18,5} = 1{,}3986$, $d^{22}_{22} = 1{,}393$, $n_D^{19,5} = 1{,}475$, Mol.-Refr. 27,17. Da die optischen Eigenschaften, sowie sein Verhalten zu Br auf die cyclische Struktur des aus dem Cyclobutanol erhaltenen Bromids hin-

wiesen, andererseits aber nach obigen Ausführungen dieses auch ein Trimethylenderivat enthalten konnte, wurde das Bromid in eine Mg-Verb., diese mittels CO_2 in eine Säure, $C_5H_8O_2$, und diese behufs Reinigung in das Ca-Salz übergeführt, das aus wss. Lsg. als Blättchen mit 2 Mol. W. krystallisierte; das krystallinische Ag-Salz ist ll. in h., weniger in k. W. Da das Ca-Salz der **Tetramethylencarbonsäure** Nadeln bildet, die $5H_2O$ enthalten, die S. scheinbar auch von anderen derselben Zus. verschieden ist, ist sie wahrscheinlich die noch unbekannte *Trimethylenessigsäure*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot COOH$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 43—46. 18/1. 1908. [16/12. 1907.].) BUSCH.

A. Nastjukow, *Über die Kondensation der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Cellulose und Glucose.* **Kondensation der Cellulose mit Benzol.** Vor einiger Zeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 505; C. **1902**. II. 576) hat der Vf. gezeigt, daß *Cellulose*, in kons. H_2SO_4 gelöst, sich mit Bzl. kondensieren läßt. Diese Rk. ist vom Vf. jetzt näher studiert worden. 500 g Filtrierpapier werden in 4 l Vitriolöl gelöst; zur Fl. gibt man 1 l Bzl. unter mäßiger Kühlung, läßt 2—3 Stdn. stehen, gießt auf Eis u. filtriert durch Leinenzeug (1. Methode). Leichter läßt sich der Nd. filtrieren, wenn man das Reaktionsprod. in W. gießt und das überschüssige Bzl. durch Erhitzen der Fl. über freiem Feuer abdestilliert (2. Methode). Außer der auf diese Weise gewonnenen, in W. unl. Verb. entstehen noch in W. l. Prodd. Beide Verbb., sowohl die nach der ersten, als die nach der zweiten gewonnene, lösen sich in Phenol und werden aus dieser Lsg. wieder durch Alkali ausgefällt; sie enthalten auch etwas Schwefel als SO_2- oder SO_3-Gruppe. Sie können nicht acetyliert werden; beim Nitrieren geht die NO_2-Gruppe in den Kern, und durch Oxydation erhält man *Benzoesäure* und etwas *Terephthalsäure*. Der Vf. nennt das nach der ersten Bereitungsweise erhaltene Prod. *α-Phenyldesoxycellulose*, das nach der zweiten Methode dargestellte *β-Phenyldesoxycellulose*. Beide haben etwa die Formel $C_6H_7O_2(C_6H_5)_3$ oder die Konstitutionsformel eines Polymeren von



Wird die *α*-Verb. mit 6 Molekülen $KMnO_4$ in 6%ig. Alkalilsg. oxydiert, so erhält man bis zu 45% Benzoesäure, 1% Terephthalsäure, 15% *Oxalsäure* u. CO_2. Oxydiert man die Verb. mit verd. HNO_3, so entsteht neben den genannten Prodd. noch *Benzaldehyd*. Ferner wird bei der Oxydation des *α*-Produktes mit HNO_3 oder mit Chromsäuregemisch ein amorphes, in Alkali l. Zwischenprod. von recht beständiger Zus. gebildet. — Hydrolysierungsverss. (verd. H_2SO_4) mit der *α*-Phenyldesoxycellulose haben bisher kein positives Resultat ergeben, wohl aber Erhitzen mit geschmolzenem KOH auf 160—170°. Die Reaktionsmasse löst sich in h. W.; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt dabei eine amorphe, hellbraune M. aus, die nur sehr geringe Mengen von S enthält, da derselbe fast ganz als Sulfit abgespalten wird. Das Prod. wird vom Vf. *Phenylhydrodesoxycellulose* oder *Phenylhydrodesoxin*, $2C_6H_7O_2(C_6H_5)_3 \cdot H_2O$, genannt, wenn man die ursprüngliche *α*-Phenyldesoxycellulose als *Phenyldesoxin* bezeichnet; F. 110—115°, ll. in h. A. mit roter Farbe. Bei der Kalischmelze entsteht noch Benzoesäure in geringer Menge, aber kein Phenol.

Kondensation der Cellulose mit den Homologen des Benzols. An Stelle des Bzl. kann man für die beschriebene Kondensationsrk. auch Toluol, Xylol, Pseudocumol und andere KW-stoffe von der Formel C_nH_{2n-6} nehmen, während Naphthalin, Phenol, Anilin, aromatische SS. nicht in der erwünschten Richtung reagieren. Andererseits kann man die Cellulose durch Glucose oder andere Kohlehydrate ersetzen. — Aus *Toluol*, Cellulose und H_2SO_4 erhält man nach dem oben beschriebenen Verf. ebenfalls eine charakteristische Verb. 500 g Filtrierpapier liefern derart 500 g lufttrockenes *α-Tolyldesoxin* oder *α-Tolyldesoxycellulose*. Bei der Oxy-

dation der Verb. mit alkal. Permanganat (1 Teil α-Tolyldesoxin + 1 Teil NaOH + 6 Tle. $KMnO_4$ + W.) in der Kälte bilden sich Kohlensäure, 20% *Terephthalsäure* und 15% *Oxalsäure*. Da weder Isophthalsäure, noch o-Phthalsäure oder Benzoesäure entstehen, so kann man aus der Oxydationsrk. schließen, 1. daß die Kondensation des Toluols mit der Cellulose nicht mittels der Methylgruppe des Toluols vor sich geht; 2. daß der Celluloserest in die Paralage zur Methylgruppe des Toluols wandert. — Bei der trockenen Dest. des α-Tolyldesoxins entstehen keine Xylole.

Aus 200 g Filtrierpapier, 1600 g H_2SO_4 und 400 ccm *Xylol* erhält man bei der Kondensation 300 g lufttrockene *α-Xylyldesoxycellulose* oder *α-Xylyldesoxin*. Die Oxydation des Prod. mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. (auf 20 g Ausgangsmaterial 20 g NaOH — 120 g $KMnO_4$) ergibt Kohlensäure, 15% *Oxalsäure*, 4% *Terephthalsäure* und 25% *Trimellithsäure*; Trimesinsäure und Hemimellithsäure fehlen vollständig. Diese Darstellungsweise der Trimellithsäure ist der bisher üblichen aus Kolophonium und HNO_3 der besseren Ausbeute wegen vorzuziehen.

Aus *Pseudocumol* und Cellulose erhält man unter Einw. von H_2SO_4 *α-Pseudocumyldesoxycellulose* oder *Pseudocumyldesoxin*. 300 g Filtrierpapier, 2400 ccm H_2SO_4 und 650 ccm Pseudocumol liefern 750 g der neuen Verb. Bei der Rk. muß gekühlt werden, und das Reaktionsprod. wird nicht auf Eis, sondern in W. gegossen. Die Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. wird in üblicher Weise vorgenommen. Es entstehen CO_2, 15% *Oxalsäure* und *Pyromellithsäure*; Prehnitsäure und Mellophansäure konnten nicht aufgefunden werden. Bei der trockenen Dest. des α-Pseudocumyldesoxins entsteht nicht Durol, wie zu erwarten war, sondern bis zu 60% Pseudocumol. — Auch bei dieser Kondensationsrk. wandert der Celluloserest in Parastellung zu einer Methylgruppe. Die Rk. vollzieht sich in den bisher studierten Fällen nach der allgemeinen Gleichung:

$$3RH + C_6H_{10}O_5 = C_6H_7O_2R_3 + 3H_2O.$$

Kondensation der Glucose mit Benzol. 50 g Glucose werden in 500 ccm H_2SO_4 gelöst; die Lsg. versetzt man mit 200 ccm Bzl. u. gießt die Reaktionsmasse in das 4- bis 5-fache Volumen W. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Bzl. (160 ccm) filtriert man den Nd., die *α-Phenyldesoxyglykose*, $C_6H_7O_2(C_6H_5)_3$, und reinigt ihn in oben geschilderter Weise. Die Verb. leitet sich vom Glucosan ab; sie ist nicht acetylierbar und reagiert mit Phenylhydrazin, gleich der Phenyldesoxycellulose. In Phenol löst sich die Verb., und bei ihrer Oxydation mit verd. HNO_3 erhält man *Benzaldehyd*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1109—35. 18/1. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

R. Stoermer, *Über eine bequeme Entalkylierungsmethode für Phenoläther*. Die Herstellung von o-Oxybenzophenon aus o-Methoxybenzophenon gelingt nicht durch längeres Kochen mit kons. HCl; selbst beim Erhitzen im Rohr auf 120° erhält man nur wenige % Ausbeute. Dagegen erfolgt vollständige Entalkylierung, wenn man das Methoxyketon in der 4-fachen Menge Eg. löst, so viel 48%ige HBr zugibt, daß keine Ausfällung des Ketons eintritt, u. 1—1½ Stdn. am Rückflußkühler kocht. Hier wie in anderen Fällen beruht der Erfolg der Entalkylierung offenbar nur darauf, daß sowohl Äther wie Halogenwasserstoffsäure in gelöstem Zustande aufeinander einwirken. — Vf. hat in Gemeinschaft mit **E. Friderici u. H. Altgelt** eine Reihe von Phenoläthern mit verschiedenen Substituenten auf ihre Verseifbarkeit untersucht. — p-Methoxybenzophenon wird nur wenig schwerer entalkyliert als die o-Verb.; das p-Oxybenzophenon schm. bei 135°. — *m-Methoxybenzophenon* (durch Einw. von m-Methoxybenzaldehyd auf Magnesiumjodbenzol und nachfolgende Oxydation des Methoxybenzhydrols [F. 41°] mit Dichromat und H_2SO_4) verseift sich er-

heblich schwerer; das m-Oxybenzophenon, F. 116°, entsteht in sehr reiner Form, aber in geringer Menge.

o,p-Dimethoxybenzophenon ergibt sich in guter Ausbeute, wenn man Mg-p-jodanisol auf Salicylaldehydmethyläther einwirken läßt und das Benzhydrol mit Dichromat und H_2SO_4 oxydiert; F. 100°; durch Kochen mit Eg. + HBr (D. 1,49) werden beide Methoxylgruppen verseift. Das entstandene o,p-Dioxybenzophenon ist ll. in verd. A. — Salicylaldehydmethyläther verschmiert; ebenso Dianisyläthylen, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C : CH_2$. — Dagegen gelingt die Entalkylierung gut bei Anisol, p-Bromanisol und p-Bromphenetol. — p-Methoxyacetophenon lieferte nur 28,6% p-Oxyacetophenon, doch dürfte die Ausbeute bei längerer Behandlung sich steigern lassen. — Das bisher im reinen Zustande noch schwer zugängliche *o-Bromphenol* bildet sich reichlich bei 4stdg. Kochen von o-Bromanisol. — Gleichfalls leicht erfolgt die Überführung von Anissäure in p-Oxybenzoesäure. — Vanillin gibt nach 2 Stunden 38% Protocatechualdehyd (F. 149°). — Aus p-Anisylphenylpropylen, $(CH_3O \cdot C_6H_4) \cdot (C_6H_5)C : CH \cdot CH_3$, (5 g) erhält man bei 4stdg. Erhitzen 1,5 g ölige Oxydiphenylpropylen, das durch Methylieren sofort wieder den krystallisierten Methyläther vom F. 54° zurückliefert. — Mit HBr-Gas gesättigter Eg. wirkt durchaus nicht so günstig wie das Gemisch von Eg. + wss. HBr. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 321—24. 8/2. [29/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

M. Nierenstein und **T. A. Webster**, *Über einen Fall von Fernwirkung der Carboxylgruppe.* Während die Pflanze, um sich von den giftigen, wasserlöslichen *Phenolen* etc. zu befreien, einerseits zu Oxydationsvorgängen Zuflucht nimmt, greift sie andererseits wahrscheinlich zum Formaldehyd als Methylierungsreagens und zu dessen in W. unl. Kondensationsprodd. Um den Mechanismus dieser Kondensation quantitativ zu untersuchen, besonders das Entstehen der wasserunl. *Diphenylmethanderivate* und der wasserlöslichen *Oxyaurincarbonsäuren*, haben Vff. folgende Verss. unternommen. 2,5 g des betreffenden Phenols oder der S., in 30 ccm W. gel., wurden kochend tropfenweise mit 5 ccm Formaldehyd (20%) und 2,5 ccm HCl versetzt, der Nd. nach 24 Stdn. abfiltriert und bei 110° bis zur Konstanz getrocknet, dann mit viel h. W. extrahiert, h. filtriert, mit h. W. nachgewaschen u. der Rückstand bei 110° getrocknet.

Es wurden untersucht: *Phloroglucin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol*, *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Gallussäure*, *β-Resorcylsäure*, *Protocatechusäure*, *Vanillinsäure*, *Tannin*. Nach den Resultaten (näheres s. Original) ist eine *Fernwirkung der Carboxylgruppe* in der Weise zu konstatieren, daß das Kondensationsvermögen zu Diphenylmethanderivaten mit ihrem Eintritt abnimmt und bei den Protocatechusäuren sogar Null wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 80—81. 18/1. [6/1.] Liverpool. The Bio-Chem. Department. Univ.) BUSCH.

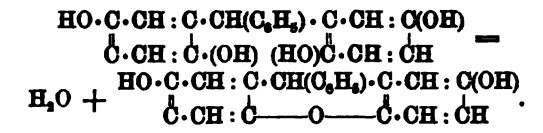
C. Loring Jackson und **H. A. Flint**, *Über Tribrommethoxy-o-benzochinonmonomethylhemiacetal.* Die frühere Angabe, daß bei der *Einw. von Methylalkohol auf Tetrabrom-o-chinon* (vgl. JACK u. PORTER Amer. Chem. Journ. **31**. 89; C. **1904**. I. 801; JACKSON u. CARLTON Amer. Chem. Journ. **34**. 425; C. **1906**. I. 28) das Halogen, im Gegensatz zum Tetrachlor-o-chinon, nicht beeinflußt werde, ist dahin abzuändern, daß die Tendenz des Tetrabrom-o-chinons bei der Einw. von Methylalkohol Halogenatome gegen Methoxylgruppen auszutauschen, bedeutend geringer ist, als beim Tetrachlor-o-chinon. Die das Halogen beeinflussende Rk. ist verhältnismäßig unbedeutend, wenn Methylalkohol in der Kälte einwirkt, während sie beim Tetrachor-o-chinon unter den gleichen Bedingungen die Hauptrk. darstellt.

Experimentelles. Die Umwandlung von Tetrabrombrenzcatechin in *Tetrabrom-o-chinon* geht glatter vor sich, als in der früher beschriebenen Weise, wenn

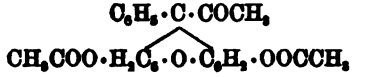
folgendermaßen verfahren wird: Eine mit Eiswasser gekühlte Lsg. von 30 g Tetrabrombrenzcatechin in 30—35 ccm A. wird mit einem Gemisch aus 8 ccm rauch. HNO_3 u. 50—60 ccm Eg. versetzt und stark geschüttelt. Nach 10 Minuten langem Stehen des Gemisches filtriert man das ausgeschiedene Chinon und fällt weitere Mengen aus dem Filtrate durch Zusatz von 500 ccm W. — *Tribrommethoxy-o chinonmonomethylhemiacetal*, $C_6Br_3(OCH_3)O(OCH_2OH)$ entsteht als Hauptprod. der Rk., wenn man 1 Tl. Tetrabrom-o-chinon mit 10—12 Tln. Methylalkohol 1—2 Stdn. lang am Rückflußkühler kocht. Gelbe Platten (aus Bzl. + Lg.), F. 138°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., wl. in Lg., h. W. Kons. HCl wandelt es in ein orangefarbiges Prod. um, H_2SO_4 u. HNO_3 lösen mit roter Farbe, wss. NaOH gibt dunkelorange Färbung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in *Tribrommethoxy-o-chinonmonomethylacetacetal*, $C_6Br_3(OCH_3)O(OCH_2OC_2H_3O)$, über. Schwach gelbe, scheinbar orthorhombische Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 158°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., wl. in A., unl. in Lg., W., kons. HCl u. HNO_3 wirken nicht ein, kons. H_2SO_4 löst mit roter Farbe, wss. NaOH zersetzt unter Bildung einer orangefarbigen Lsg. Beim Erwärmen des Acetacetals mit Phenylhydrazin entsteht das *Hydrazon*, $C_6Br_3(OCH_3)(N_2HC_6H_5)\cdot(OCH_2OC_2H_3O)$. Fast weiße Nadeln, F. 205°, in der Kälte swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, beim Erwärmen mit Lösungsmitteln wird es zers. Mineralsäuren oder NaOH zers. — *Tribromoxy-p-benzochinon*, $C_6Br(OH)O_2$, entsteht aus Tribrommethoxy-o-chinonhemiacetal beim Erwärmen mit kons. wss. HBr. Rote, an der Luft sich purpurn färbende Platten, F. 205°, ll. in A., Ä., l. in Aceton, Chlf., Bzl., wl. in Lg., kons. HCl u. HBr lösen scheinbar ohne Veränderung, kons. HNO_3 u. H_2SO_4 wirken in der Kälte nicht ein u. zers. beim Erwärmen, NaOH löst unter B. einer grünen, beim Erwärmen infolge der B. von Chloranilsäure sich purpurn färbenden Lsg. — Beim Erwärmen von Tribrommethoxy-o-chinonhemiacetal mit kons. HCl entsteht eine in orangefarbigen Platten (aus Bzl. + Lg.) krystallisierende Verb. F. 195°, die ein Gemisch von ca. 3 Tln. Trichloroxy-p-chinon mit 1 Tl. der entsprechenden Tribromverb. darstellt. (Amer. Chem. Journ. **39**. 80—87. Januar 1908. [4/8. 1907.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

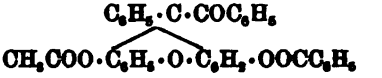
Paul Schorygin, *Über die Kondensation der Aldehyde mit Phenolen. Die Kondensation von Hydrochinon mit Benzaldehyd und Formaldehyd.* Die Kondensation von Aldehyden mit Ketonen ist zuerst von A. v. BREYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 25. 280 u. 1094) entdeckt worden und hat zahlreiche Bearbeiter gefunden. Die allgemeine Regel, daß dabei 2 Mol. Phenol sich mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasserausscheidung vereinigen: $RCOH + 2HAr(OH) = RCH[Ar(OH)]_2 + H_2O$, blieb nicht unwidersprochen. Als Beitrag zu dieser Frage erscheint des Vfs. Arbeit, der eine eingehende Zusammenstellung der Literatur über diese Frage vorangeht; besonders erwähnt sind diejenigen Fälle, welche als Ausnahme von der erwähnten Regel erscheinen.

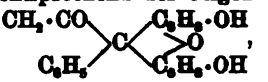
Kondensation von Hydrochinon mit Benzaldehyd. Zu 50 g in A. (200 ccm) gel. Hydrochinon gibt man 24 g Benzaldehyd und 50 ccm kons. HCl. Das Gemisch erhitzt man 4—5 Stdn. auf dem Wasserbad im CO_2-Strom und gießt das Reaktionsprod. in 2 l SO_2-haltigen W. Ausbeute: 40—50 g. Das *3,6,3',6'-Tetraoxytriphenylmethan*, $C_6H_5CH[C_6H_3(OH)_2]_2$, welches bei dieser Rk. entsteht, ist ein amorphes, gelbliches Pulver; ll. in Alkalien, A., Ä., Eg., wl. in W., Bzl. In Pyridin ist es unter Erwärmung l., mit H_2SO_4 bildet es rote Lgg. Die Verb. reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen, zeigt in Eg. nach der kryoskopischen Methode ein normales Mol.-Gew. und verliert im Vakuumexsiccator über P_2O_5 unter Anhydrisierung 1 Mol. Wasser:



Das Tetraoxytriphenylmethan gibt beim Erhitzen eine dunkelviolette Verb. von nicht ganz konstanter Zus.; dabei scheidet sich W. aus. — Beim Acetylieren der Verb. nach den verschiedensten Methoden erhält man dasselbe *Triacetatanhydrid* (I.)

I. 

II. 

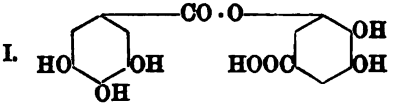
als rötliches Pulver; es ist in W. unl., in A. und Ä. wl., in Bzl. und Essigester l. Beim Erhitzen auf 170—180° schmilzt es unter Zers. zu einer roten Fl. Verseift man es durch kochendes, alkoh. NaOH, so entsteht entsprechend der obigen Strukturformel ein *Anhydrotetraoxytriphenylacetylmethan (?)*,  , als amorphes Prod. Es gibt mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin keine krystallinischen Produkte.

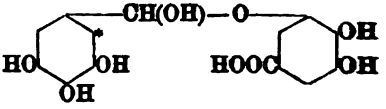
Kondensation von Hydrochinon mit Formaldehyd. 50 g Hydrochinon, in 200 g W. gelöst, werden mit 34 g Formalin (40%ig.) versetzt, d. h. der doppelten Menge gegenüber der Theorie, das Gemisch erhitzt man mit 50 ccm konz. Salzsäure. Das ausfallende hellbraune Produkt ist das *3,6,3',6'-Tetraoxydiphenylmethan;* es bildet sich nach der Gleichung:

$$2C_6H_4(OH)_2 + CH_2O = CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2 + H_2O.$$

In W. ist es wl. mit grüner Farbe, in Alkalien ll.; in den übrigen Solvensien löst es sich so wenig, daß eine Molekularbest. nicht auszuführen war. Die alkal. Lsg. der Verb. absorbiert den Luftsauerstoff in auffallend starker Weise. — Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid im CO_2-Strom entsteht das *Diacetat des Tetraoxydiphenylmethans*, $C_6H_2(OH)(OOCCH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(OOCCH_3)$, als leichtes, hellgelbes Pulver; es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. und verkohlt beim Erhitzen im Vakuum, ohne zu schmelzen oder zu destillieren. Es läßt sich nicht weiter acetylieren und liefert mit alkoh. Kali das Ausgangsprod. zurück. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1094—1109. 18/1. 1908. [23/3. 1907.] Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.) LUTZ.

M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins. III.* (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 916; C. **1907**. I. 1034.) Vf. kommt auf Grund nachfolgender Verss. zu der Ansicht, daß sich das Tanningemenge in Digallussäure (I.), für die er den Namen *Tannin* beibehält, und eine in der Brücke hydroxylierte Digallussäure (II.), für die er den Namen *Leukotannin* vorschlägt, auflösen läßt. Diese Annahme erklärt ohne Schwierigkeit die beim Tanningemenge gemachten Erfahrungen, unter anderem auch das Drehungsvermögen.

I. 

II. 

Das Acetyltannin (F. 146°) läßt sich, wie früher (l. c.) mitgeteilt wurde, in zwei Acetylderivate, *A* (F. 203—206°) = *Acetyltannin* und *B* (F. 166°) = *Acetylleuko-*

tannin, auflösen. Das Acetyltannin (F. 203—206°) läßt sich mittels Zn-Staub und Eg. teilweise zu Acetylleukotannin reduzieren; bei Verss., es weiter zu acetylieren, blieb es unverändert. Das Acetylleukotannin ließ sich nicht reduzieren, dagegen trat bei der Behandlung mit Acetylchlorid in Pyridinlsg. eine weitere Acetylgruppe ein; das Prod. schmolz nach der Reinigung mit A. und Ä. bei 159° und stimmte annähernd auf ein *Hexaacetylderivat*, $C_{14}H_2O_5(CO \cdot CH_3)_5$. Bei der Oxydation von Acetylleukotannin mit Kaliumpersulfat in essigsaurer Lsg. und Ggw. von kons. H_2SO_4 wurden bisher *Ellagsäure* (Spuren), *Gallussäurealdehyd*, *Pyrogallol* (überwiegend) und *Gallussäure* erhalten, worüber später ausführlich berichtet werden soll. — Um den Einfluß der schon im Tannin anwesenden ·CO·O-Gruppe auf die Ellagsäure-, bezw. Rufigallussäurebildung zu verfolgen, wurden Oxydationsvergleiche zwischen Acetyltannin und Triacetylgallussäure gemacht; sie ergaben für ersteres bessere Ausbeuten an Ellagsäure, für letztere an Rufigallussäure. Die Phthalsäureanhydridformel für Tannin von Dekker dagegen müßte die Rufigallussäure begünstigen. Auch ist die Tatsache, daß Tannin die Titanbeize schwach gelb anfärbt, nur durch die Anwesenheit der ·CO·O-Gruppe zu erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 77—80. 18/1. [6/1.] Liverpool. The Bio-Chem. Department. Univ.)

Busch.

John C. Hessler, *Über Phenylmalonsäurenitril*. 2. Mitteilung. 20 g *Phenylmalonsäurenitril* wurden in der früher (Amer. Chem. Journ. **32**. 119; C. **1904**. II. 953) beschriebenen Weise in das Ag-Salz (der Ag-Gehalt entspricht der Formel $C_9H_5N_2Ag$) übergeführt und dieses Salz achtmal mit sd. Ä. extrahiert. Als Verdampfungsrückstand wurde eine pastenartige, weiße M. erhalten, die sich bis auf eine geringe Menge (F. 210—215° unter Zers.) wieder in Ä. löste. Aus der auf 250 ccm eingedampften und mit dem gleichen Volumen Lg. (Kp. 40—60°) versetzten äth. Lsg. schied sich nach zweitägigem Stehen bei Wintertemperatur ein weißer Nd. (F. 147—148°) aus und aus dem Filtrate wurde bei allmählicher Konzentration und Abkühlen eine Verb. F. 87—88° erhalten. Es entstehen demnach bei der Zers. des Ag-Salzes des Phenylmalonsäurenitrils wenigstens drei vom Ausgangsmaterial verschiedene organische Verbb. Die Verb. F. 87—88° (aus Ä.-Lg.) ist *dimolekulares Phenylmalonsäurenitril*, $(C_9H_6N_2)_2$. Ll. in A. u. Ä., wird aus alkoh. Lsg. durch W. als Öl ausgefällt, das bald zu harten Körnern erstarrt. Krystallisiert aus Bzl. nur schwer. Wird die Bzl.-Lsg. mit dem gleichen Volumen Lg. versetzt über Nacht stehen gelassen, so scheidet sich die benzolhaltige Verb., $(C_9H_6N_2)_2 \cdot C_6H_6$, in Form großer weißer Platten (F. 67—68°) aus. Dimolekulares Phenylmalonsäurenitril ist in kaustischem Alkali ll., und zwar in der für eine monobasische Verb. erforderlichen Menge. Bei Einw. von Na auf eine absol. äth. Lsg. des Nitrils entsteht ein gelbes Na-Salz (unl. in Ä., ll. in W.). Das Ag-Salz, $C_{18}H_{11}N_4Ag$, fällt als weißer, käsiger Nd. aus, wenn man eine Lsg. des Nitrils in der ber. Menge n. NaOH in eine $AgNO_3$-Lsg. eingießt. Im Gegensatz zum Ag-Salz des monomolekularen Nitrils wird das Ag-Salz der dimolekularen Verb. bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar zers. Die Zus. des dimolekularen Nitrils entspricht wahrscheinlich der Formel $C_6H_5C(CN)(CH : NH)C(C_6H_5)(CN)_2$.

Die Verb. F. 147—148° ist nach den Ergebnissen der Elementaranalyse u. Mol.-Gew.-Best. wahrscheinlich *trimolekulares Phenylmalonsäurenitril*, $(C_9H_6N_2)_3$.

Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entsteht aus Phenylmalonsäurenitril u. beiden Polymeren desselben das gleiche Prod. Dieses stellt eine weiße, amorphe, bei 210—230° unter Zers. schmelzende *Verb.* dar, deren Zus. der Formel $(C_9H_5N_2)_x$ entspricht. Die Oxydation führt demnach zum Verlust von 1 Atom H aus jedem Mol. oder jeder Gruppe $C_9H_6N_2$. Die gleiche Verb. entsteht bei der Einw. von Brom auf das Na-Salz des Phenylmalonsäurenitrils. Beim Zusatz des Na-Salzes zu

einer Lsg. von 2 (nicht von einem) Atomen Brom in Chlf. wurde außerdem noch in geringer Menge eine krystallinische bromfreie Verb. F. 117° erhalten.

Läßt man C_2H_5J auf das Ag-Salz des dimolekularen Phenylmalonsäurenitrils einwirken, so entsteht *dimolekulares Äthylphenylmalonsäurenitril*, $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5C(CN)(CH:NC_2H_5)C(C_6H_5)(CN)_2$. In Rosetten angeordnete Platten (aus Ä.+Lg.), F. 101—102°. Entsprechend wird *dimolekulares n-Butylphenylmalonsäurenitril*, $C_{22}H_{22}N_4$, erhalten. Große zu Rosetten vereinigte Platten (aus Ä. + Lg.), F. 79—80°.

Methylphenylmalonsäurenitril, $C_{10}H_8N_2 = C_6H_5C(CH_3)(CN)_2$, entsteht aus Natriumphenylmalonsäurenitril bei 9stündigem Erhitzen mit überschüssigem CH_3J im Rohr. Nicht erstarrendes Öl, Kp_{16}. 125—130°.

Bei der Einw. von Natriumphenylmalonsäurenitril auf Benzoldiazoniumchlorid entsteht ein Diazokörper, der bei der Behandlung mit Ä. in eine *Verb.* F. 107° übergeht. Diese ist entweder ein anderes polymeres Phenylmalonsäurenitril, oder eine Verb. von der Formel $(C_9H_6N_2)_x$.

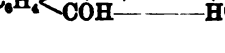
Phenylcyanessigsäureäthylester geht, wie früher (l. c.) gezeigt worden ist, bei der Einw. von kons. NH_3 in Phenylcyanacetamid über. Analog können durch Kochen des Esters mit den entsprechenden Aminen in alkoh. Lsg. das Anilid, die Toluidide u. das Phenylhydrazid erhalten werden. *Phenylcyanacetanilid*, $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5CH(CN)CONHC_6H_5$, Nadeln, F. 136°, wl. in Ä., unl. in W. *Phenylcyanacettoluidid* p-Verb.: lange Nadeln (aus absol. A.), F. 139°, o-Verb.: F. 139°, m-Verb.: F. 131°. Alle drei sind in Ä. leichter l., als das Anilid und in W. wl. *Phenylcyanacetphenylhydrazid*, $C_{15}H_{13}ON_3$, große, harte Körner (aus A.), F. 224°, wl. in Ä., unl. in W.

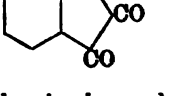
Bei der Einw. von Na auf ein Gemisch aus Kohlensäureäthylester und Malonsäurenitril entsteht nur das Na-Salz des Malonsäurenitrils.

Läßt man eine Lsg. von 2 g Phenylmalonsäurenitril in 20 ccm absol. A. mit 20 kons. HCl (D. 1,2) 3 Tage lang stehen, so scheidet sich NH_4Cl aus und in der Lsg. befinden sich dann Phenylcyanessigsäure, deren Äthylester und Phenylcyanacetamid.

Verss., *Phenylcyanessigester* auf analogem Wege zu gewinnen, wie Phenylmalonester von WISLICENUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1091; C. **94**. I. 860) aus Phenyloxalessigester dargestellt worden ist, d. h. durch Abspaltung von CO aus Phenylcyanbrenztraubensäureester verliefen negativ. *Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester*, $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5CH(CN)COCO_2C_2H_5$, wurde nach der von ERLENMEYER jr. (LIEBIGS Ann. **271**. 172; C. **92**. II. 651) angegebenen Methode dargestellt. F. 129 bis 130°, Kp_{20}. 206° ohne Zers., ll. in A., Chlf., Ä., l. in wss. Sodalsg. Durch 10%ige NaOH kann er der äth. Lsg. entzogen werden, in kons. wss. NH_3 löst er sich und geht in ammoniakalische Lsg. nach einigen Stunden in Oxamid u. Benzylcyanid. über. (Amer. Chem. Journ. **39**. 63—80. Jan. 1908. [27/8. 1907.] Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

Gustav Heller und **Apostolos Sourlis**, *Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe. II.* Vff. stellen zunächst fest, daß die von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4252; C. **1907**. I. 557) als „*Agnotobenzaldehyd*" bezeichnete Verb. kein Dihydroxylaminderivat (I.), sondern eine Molekularverb. von 1 Mol.

I. 

II. 

o-Nitrobenzaldehyd mit 1 Mol. o-Hydroxylaminobenzaldehyd darstellt.

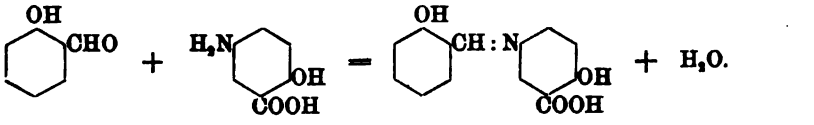
Sie wird schon durch Erhitzen mit W. oder von verd. SS. sogar bei gewöhnlicher Temperatur in die Komponenten gespalten, von denen die eine als Anhydrisierungsprod., Anthranil, erscheint.

Die Unterss. der früheren Arbeit (vergl. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2339; C. **1906**. II. 513) werden durch folgende Angaben ergänzt. Zwecks Darst. der freien Doppelverb. *Mono- + Dihydroxylaminomandelsäurenitril*, $C_{16}H_{16}O_5N_4 = CN \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)_2 + CN \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$, darf bei der früher (l. c.) beschriebenen Reduktion des o-Nitromandelsäurenitrils der Zinkzusatz nicht allzu langsam erfolgen. Die Nitroverb. geht zunächst in Lsg.; wird jetzt rasch in einen eisgekühlten Kolben hineinfiltriert, so erstarrt das klare Filtrat zu einem farblosen Krystallbrei obiger Doppelverb. vom F. 180° (unter Zers. u. Schwärzung — Dunkelfärbung gegen 120°). Die Verb. ist wl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in verd. SS. und Alkalien, in feuchtem Zustande sogar in einem Überschuß 50%ig. Essigsäure. Die essigsaure Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, mit essigsaurem Phenylhydrazin aber 3 Verbb. — *N-Oxyisatinphenylhydrazon* (l. c.) und *α- und β-Isatinphenylhydrazon*, $C_{14}H_{11}ON_3$ —, die sich durch Erhitzen mit der ca. 50-fachen Menge A. bequem trennen lassen.

Löst man das salzsaure Mono- + Dihydroxylaminomandelsäurenitril in der 50-fachen Menge Wasser, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen eine hellgraue Verb. $C_{16}H_{12}O_5N_2$ ab; Dunkelfärbung gegen 150°, Zers. bei 175° unter Schwarzfärbung. Die Bruttoformel läßt darauf schließen, daß eine Hälfte des Mol. unter Ringschließung verseift ist. Die Unterss. der Vff. haben ergeben, daß das Dissoziationsprod. als Doppelverb. von *Dihydroxylaminomandelsäurenitril + Isatin* aufzufassen ist. — Wird eine Lsg. von 1 g KOH in 5 g W. unter Eiskühlung mit 1 g des obigen HCl-Salzes versetzt, so scheidet sich unter NH_3-Entw. und allmählicher Entfärbung der Fl. ein geringer, grünlichgelber, wl. Nd. ab; in kons. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe l. Aus dem Filtrat wird beim Schütteln mit überschüssiger KOH und Benzoylchlorid *Dibenzoyldioxindol* (F. 170°, aus h. A.) isoliert. Säuert man die alkal. Lsg. nach erfolgter Entfärbung mit HCl an u. äthert aus, so erhält man aus dem Rückstande freies *Dioxindol* (aus Bzl.). — Gibt man zu einer wss. Lsg. der salzsauren Doppelverb. unter Kühlung Propionsäureanhydrid, so erhält man neben Isatin (im Filtrat) *Propionyloxyisatin*, $C_{11}H_9O_4N$ (II.); rotgelbe Krystalle (aus h. Lg.), F. 105—106°; ll. in A., Chlf. u. w. Bzl. Mittels KOH tritt erst Rotviolettfärbung, dann Erblassen ein, und beim Ansäuern scheidet sich Anthroxansäure ab. Phenylhydrazin liefert unter denselben Bedingungen wie beim Acetoxyisatin (l. c.) mit Propionyloxyisatin das gleiche Oxyisatinphenylhydrazon und Osazon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 373—78. 8/2. [29/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

VOLLAND.

Ernesto Puxeddu, *Kondensation der Aminooxysäuren mit Aldehyden der aromatischen Reihe.* I. Mitteilung. 5-Aminosalicylsäure, Amino-m- und Amino-o-kresotinsäure wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit der gleichen Menge Aldehyd (Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Piperonal), in wenig A. gel., durchgeschüttelt u. stehen gelassen. Die Ggw. negativer Gruppen (Salicylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd) begünstigt die Kondensationsfähigkeit, ebenso die Ggw. einer ungesättigten Fettgruppe (Zimtaldehyd), während z. B. Benzaldehyd unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht in Rk. trat. Die Kondensation selbst verläuft z. B. zwischen Salicylaldehyd u. 5-Aminosalicylsäure nach dem Schema:



Experimenteller Teil. I. *5-Aminosalicylsäure.* a) Mit *m-Nitrobenzaldehyd.* 4 g der S. wurden mit etwa der gleichen Menge Aldehyd und nach Zusatz von 100 g A. unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Das Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_5N_2$ bildet (aus sd. A.) gelbe, prismatische Nadeln, F. 245° unter Zers., ll. in Alkalien, Alkalicarbonaten, verd. Mineralsäuren; die HCl-Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ zuerst rot, dann braun, mit einer kons. äth. $FeCl_3$-Lsg. dagegen gleich braun. b) Mit *Salicylaldehyd.* 1 Mol. Chlorhydrat der S. wurde mit 1 Mol. Aldehyd und noch 1 Mol. freier S. bei Ggw. von A. geschüttelt. Prismatische Krystalle (aus A.), $C_{14}H_{11}O_4N$, F. 247°, swl. in organischen Solvensien, in verd. sd. HCl sich zum Teil zers. c) Mit *Zimtaldehyd.* Rote, prismatische Nadeln, $C_{16}H_{13}O_4N$ (aus sd. A.), F. 130° unter Zers. d) Mit *Piperonal.* Krystallmasse, $C_{15}H_{11}O_5N$, F. 250° unter Zers. — II. *Amino-o-kresotinsäure.* a) Mit *m-Nitrobenzaldehyd.* Gelbliche, prismatische Krystalle (aus A.), $C_{15}H_{12}O_5N_2$, bei 245° sich bräunend und bei 250° schm. unter Zers., wl. in organischen Solvensien u. in k. Alkalien, Alkalicarbonaten und verd. SS. b) Mit *Salicylaldehyd*, $C_{15}H_{13}O_4N$, Kryställchen (aus A.), bei 223° sich verändernd und bei 230° schm. unter Zers., l. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, l. in h. HCl unter Zers. c) Mit *Zimtaldehyd.* Weinrote Krystalle (aus Essigsäure), $C_{17}H_{15}O_3N$, über 175° sich langsam zers., swl. in organ. Solvensien. — III. *Amino-m-kresotinsäure.* a) Mit *Salicylaldehyd.* Braungrüne, prismat. Krystalle, $C_{15}H_{13}O_4N$ (aus A.), F. 223° unter Zers., und b) mit *Zimtaldehyd*, $C_{17}H_{15}O_3N$, prismatische Schuppen, bei 174° sich zers. Reagiert, im Gegensatz zur o-S., nicht mit m-Nitrobenzaldehyd. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 8—18. 6/2. 1908. [19/10. 1907.] Cagliari. Allgem. chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

M. Tiffeneau, *Über eine angebliche molekulare Umlagerung bei den o-Azosäuren.* Vf. bestreitet die von FREUNDLER (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 212; C. **1907**. I. 1574) gemeldete Umlagerung unter dem Einfluß von PCl_5 (Chlorierung zunächst durch Vermittlung des N-Atoms und darauf Wanderung des Cl in den Kern unter gleichzeitigem Ringschluß). Abgesehen davon, daß diese Umlagerung experimentell nicht bewiesen ist, sei die Analogie mit den Umlagerungen der chlorierten Acylaniline von CHATTAWAY und ORTON unzureichend, da die am nächsten liegenden Analogien zugunsten einer direkten Chlorierung des Kerns durch PCl_5 sprächen. Zum Schluß erörtert Vf. die Schlußfolgerungen FREUNDLERS über die Unzulänglichkeit der gegenwärtigen chemischen Formulierung des Azobenzols. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1201—5. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

M. Tiffeneau, *Mechanismus der Phenylumlagerungen bei den aromatischen Jodhydrinen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1907**. II. 1788.) Nachzutragen ist folgendes: I. Abspaltung von HJ an ein und demselben Kohlenstoffatom. Vf. weist darauf hin, daß bei den Jodhydrinen der allgemeinen Formel R(Ar)C(OH)·CHJ·R′ die Abspaltung des HJ unter dem Einfluß von HgO oder $AgNO_3$ eine Umlagerung mit Wanderung der Phenylgruppe hervorruft, welche wie folgt erklärt worden ist:

$$R\cdot C(Ar)(OH)\cdot CHJ\cdot R' - HJ \longrightarrow R\cdot C(Ar)(OH)\cdot C\cdot R' \longrightarrow R\cdot CO\cdot CH(Ar)\cdot R'.$$

Immerhin fand diese Auslegung der Rk. bis jetzt eine Stütze nur durch negative Beweise, bestehend in dem Ausschluß der anderen Hypothesen, wie B. von Äthylenoxyden, Äthylenalkoholen, Tetramethylenringschluß, Diäthylenoxyden. — Das Studium der korrespondierenden Alkyljodhydrine lieferte alsdann einen positiven Beweis für den Mechanismus der Rk.; in der Tat bleibt bei der Einw. von HgO die Rk. auf die Abspaltung der HJ und die Wanderung der Phenylgruppe beschränkt:

$$R\cdot C(Ar)(OCH_3)\cdot CHJ\cdot R' - HJ \longrightarrow R\cdot C(Ar)(OCH_3)\cdot \overset{|}{C}\cdot R' \longrightarrow R\cdot C(OCH_3):C(Ar)\cdot R'$$

Die bereits am Anethol ausgeführte Rk. (l. c.) ergänzt Vf. durch diejenige am *Isosafrol*. Letztere Verb. liefert bei der Einw. von HgO und Jod in Ggw. von Methylalkohol ein Methyljodhydrin, dessen Konstitution sich aus seiner Umwandlung in *α-Methoxyisosafrol*, Kp. 269—271°, verseifbar zu *Äthylpiperonylketon*, F. 39°, ergibt:

$$CH_2\langle O_2\rangle C_6H_3\cdot CH(OCH_3)\cdot CHJ\cdot CH_3 - HJ \longrightarrow$$
$$CH_2\langle O_2\rangle C_6H_3\cdot C(OCH_3):CH\cdot CH_3 \longrightarrow CH_2\langle O_2\rangle C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3.$$

Unter dem Einfluß eines Überschusses von HgO geht dieses Methyljodhydrin dagegen bei gleichzeitiger Wanderung in den *Methylvinyläther*, $CH_2\langle O_2\rangle C_6H_3\cdot C(CH_3):CH\cdot O\cdot CH_3$, Kp. 280—282°, über, welcher bei der Verseifung *Methylendioxyhydratropaaldehyd* liefert.

2. Die Abspaltung von HJ findet nicht an ein und demselben Kohlenstoffatom statt; Analogie mit den Glykolen; wahrscheinliche B. von Diäthylenoxyden: Die Jodhydrine des besonderen Typus Ar·CHOH·CJRR' (II.) rufen, obgleich sie den HJ nicht an demselben C-Atom abspalten *können*, dennoch eine analoge Umlagerung hervor, wie die unter 1. genannten Jodhydrine der allgemeinen Formel R·C(Ar)(OH)·CHJ·R' (I.):

$$\text{I. } R\cdot C(Ar)(OH)\cdot CHJ\cdot R' \longrightarrow R\cdot CO\cdot CH(Ar)\cdot R',$$
$$\text{II. } Ar\cdot CHOH\cdot CJRR' \longrightarrow HCO\cdot C(Ar)RR'.$$

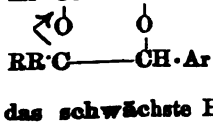
Die beiden Rkk. scheinen völlig analog zu verlaufen, woraus man folgern könnte, daß der Mechanismus der gleiche sein müßte. Mit anderen Worten, da bei II. die Abspaltung von HJ an demselben C-Atom unmöglich ist, müßte dies auch bei I. der Fall sein, was den Schlußfolgerungen des ersten Abschnittes widersprechen würde. Diese Widersprüche sind jedoch nur scheinbare; in bezug auf den Reaktionsmechanismus zerfallen die Jodhydrine in 2 Gruppen, in solche vom Typus II., welche sich wie die Glykole:

$$\text{II. } Ar\cdot CHOH\cdot CJRR' \qquad Ar\cdot CHOH\cdot COHRR'$$

verhalten, u. in solche vom Typus I., welche sich anders verhalten, als die korrespondierenden Glykole. Der Austritt von H_2O oder HJ erfolgt in der letzteren Gruppe in entgegengesetzter Weise: bei den Jodhydrinen bleibt die tertiäre OH-Gruppe erhalten, bei den korrespondierenden Glykolen die sekundäre:

$$R\cdot C(Ar)(OH)\cdot CHJ\cdot R' \qquad R\cdot C(Ar)OH\cdot CHOH\cdot R'.$$

Der Mechanismus der Umlagerung der Jodhydrine vom Typus II. muß also ein anderer sein, als derjenige der Jodhydrine vom Typus I., in Analogie mit dem Mechanismus der Umlagerung der α-Glykole. Nach Faworski gilt für die α-Glykole die intermediäre B. von Diäthylenglykolen als sicher erwiesen. In Anbetracht der Notwendigkeit der Wanderung nimmt Vf. indessen an, daß die Sprengung des Diäthylenoxyds in a. Weise (nebenstehend) erfolgt.



Die *Umlagerungen der α-Glykole und α-Jodhydrine* lassen sich also in zwei typische Fälle zusammenfassen. 1. α-Glykole und einige Jodhydrine, bei denen das Jod an das schwächste Hydroxyl dieser Glykole gebunden ist. Hier erfolgt der Aus-

tritt von HJ oder H_2O zwischen 2 Molekülen unter B. eines Diäthylenoxyds, welches sich darauf a. spaltet; es wandern hier nur die Phenylgruppen und auch nur bei gewissen Strukturen. — 2. Jodhydrine, entstanden durch Ersatz des stärksten Hydroxyls der Glykole durch Jod. Unter der bestimmten Bedingung, daß die Phenylgruppe v. ist, tritt der HJ an ein und demselben C-Atom aus und ruft dadurch eine Wanderung, und zwar ausschließlich eine solche der Phenylgruppe hervor. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1205—20. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

Marc Tiffeneau, *Mechanismus der Phenylumlagerungen bei den aromatischen Jodhydrinen und Glykolen.* Vf. zeigt, in welchem Maße die von ihm studierten molekularen Umlagerungen bedingt sind durch die Natur des Reagenses und weist wiederholt auf die richtige Auslegung der kürzlich durch HOUBEN und FÜHRER (S. 447) zitierten Regel hin. — Unter den allein zur molekularen Umlagerung befähigten Glykolen:

$Ar \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot Ar' \longrightarrow ArAr'CH \cdot CHO$; $Ar \cdot CHOH \cdot C(OH)RR' \longrightarrow ArRR'C \cdot CHO$

macht ein einziges, das *Triphenylglykol*, eine Ausnahme. Anstatt sich in Triphenylacetaldehyd umzulagern, wird es durch 25%ig. H_2SO_4 in den *Triphenylvinylalkohol* von BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 650; C. **99**. I. 838) verwandelt. Die größere Beständigkeit dieses Vinylalkohols dürfte in einem gewissen Maße diese Ausnahme erklären. — In Gemeinschaft mit DORLENCOURT hat Vf. festgestellt, daß der *Dimethyl-1,1-phenyl-2-glykolmethyläther-2* sich in der Hitze unter dem Einfluß von 25%ig. H_2SO_4 nicht in $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : C(CH_3)_2$, sondern unter Umlagerung in *Dimethylphenylacetaldehyd* verwandelt:

$$C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)_2C \cdot CHO.$$

Es ergibt sich hieraus, daß die Erklärung des Mechanismus der molekularen Umlagerungen bei den Glykolen durch intermediäre B. von Diäthylenoxyden noch keine endgültige ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 29—32. [6/1.].) DÜSTERB.

E. Fourneau u. M. Tiffeneau, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Äthylenoxyde. I. Konstitution der durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf die aromatischen Organomagnesiumverbindungen entstehenden Chlorhydrine.* Bei einer Wiederholung der Verss. von JOZITSCH haben Vff. aus *Epichlorhydrin* und C_6H_5MgBr nur *Glycerinchlorbromhydrin*, aber keinen Chloramylalkohol erhalten können. In der aromatischen Reihe entstehen dagegen, zum Teil wenigstens, die den angewandten Organomagnesiumverbb. entsprechenden Chlorhydrine, die entgegen der früher von FOURNEAU (Franz. Pat. Nr. 338889) geäußerten Ansicht die Konstitution $R \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ besitzen. Das Epichlorhydrin reagiert hier also wie die Äthylenoxyde der Formel $R \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH_2}$. — *Phenyl-1-chlor-3-propanol-2* (*Benzylglykolchlorhydrin*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, aus Epichlorhydrin u. Phenylmagnesiumbromid in Ggw. von Ä. neben Glycerinchlorbromhydrin u. einem Phenylchlorpropen (Dibromid, F. 98°). Ziemlich bewegliche, sich an der Luft allmählich färbende Fl., Kp_{27}. 153—154°, Kp. 254—257°, D^0. 1,172, wl. in k. W., noch weniger in h. W., ist gewöhnlich mit Diphenyl und anderen chlorfreien Prodd. verunreinigt. Wss. heiße Kalilauge verwandelt das Chlorhydrin in das *Äthylenoxyd*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH_2CH \cdot O \cdot CH_2}$, welches mit dem aus KOH und Allylbenzoljodhydrin entstehenden Prod. identisch ist. Trockene Oxalsäure scheint das Chlorhydrin in ein *Formochlorhydrin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OCOH) \cdot CH_2Cl$, Kp. 250—255°, D^0. 1,203, zu verwandeln. Essigsäureanhydrid reagiert auf das Chlorhydrin unter quantitativer B. von *Acetochlorhydrin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH_2Cl$, Kp_{15}. 147—148°, D^0. 1,162, welches beim

Erhitzen mit Bleiacetat in essigsaurer Lsg. das *Benzylglykoldiacetin*, Kp_{12}. 163—166°, Kp_{760}. 282—286°, D^0. 1,128, liefert. Bei der Oxydation des Benzylchlorhydrins mittels CrO_3 entsteht Benzoesäure u. Benzaldehyd neben Chloracetaldehyd oder Chloressigsäure, bei der Oxydation mittels HNO_3 in der Kälte p-Nitrobenzoesäure. — *p-Anisyl-1-chlor-3-propanol-2*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, aus Anisylmagnesiumbromid und Epichlorhydrin in Ggw. von Ä., Fl., Kp_{14}. 188—190°; Ausbeute schlecht. Geht bei der Einw. von h. wss. Kalilauge in *Esdragoloxyd*, Kp_{18}. 149—151°, D^0. 1,109, über. — *Benzyl-1-chlor-3-propanol-2*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, aus Benzylmagnesiumchlorid u. Epichlorhydrin in Ggw. von Ä.; Fl., Kp_{22}. 156°, Ausbeute befriedigend.

Diese Chlorhydrine eignen sich nicht gut zur direkten Identifizierung, vielmehr empfiehlt sich, hierzu die aus Dimethylamin leicht erhältlichen Aminoalkohole zu benutzen. Bei der Darst. dieser Derivate ergab sich nun, daß die Aminoalkohole aus Dimethylamin u. Allylbenzoljodhydrin, bezw. Esdragoljodhydrin identisch sind mit denjenigen aus Dimethylamin u. Phenylchlorpropanol, bezw. Anisylchlorpropanol. Aus dieser Identität folgt nicht nur die Konstitution der beiden obigen Chlorhydrine, sondern auch diejenige des *Allylbenzoljodhydrins* zu $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, und diejenige des *Esdragoljodhydrins* zu $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2J$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1227—33. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

Arthur Michael u. **Howard D. Smith**, *Die Addition von Halogenen an Zimtsäure und einige von deren Derivaten.* MICHAEL u. WHITEHORNE (Ber. Dtsch. Chem. **34**. 3662; C. **1901**. II. 1307) haben gezeigt, daß bei der *Einw. von Brom auf Zimtsäureäthylester* in CCl_4 im Dunkeln neben dem gewöhnlichen Dibromid *Zimtsäureäthylesterallodibromid* entsteht. Das Mengenverhältnis zwischen Dibromid u. Allodibromid hängt sehr stark von Versuchsbedingungen ab, die nicht genau festgelegt werden konnten. Da SUDBOROUGH u. THOMPSON (Journ. Chem. Soc. London **83**. 671; C. **1903**. II. 114) aus Zimtsäureäthylester nur Spuren des Allodibromids erhalten konnten, haben Vff. die Verss. von MICHAEL u. WHITEHORNE wiederholt. Auch durch die neue Versuchsreihe konnten die Bedingungen für die B. des Allodibromids nicht genau ermittelt werden, doch wurde bei 30 Verss., bei denen CCl_4 als Lösungsmittel benutzt und Brom im Dunkeln einwirken gelassen wurde, immer etwas Allodibromid erhalten, und bei einigen der Verss. bestanden fast 50% des Gemisches aus dem Allodibromid.

Allozimtsäuredichlorid entsteht nach den Verss. der Vff. neben dem höher schm. Isomeren in geringer Menge auch dann, wenn ein k. Gemisch aus Zimtsäure und einer Lsg. von Chlor in CCl_4 dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird. Eine bedeutend größere Menge des Allodichlorids wird aber gebildet, wenn die Sonnenstrahlen zuerst durch Lsgg. gehen, die den violetten Teil des Spektrums absorbieren. Die Umwandlung des Allodichlorids in das gewöhnliche Dichlorid geht demnach unter Absorption von Energie aus den chemisch wirksamen Strahlen vor sich. Sie hängt weitgehend von der Intensität des weißen Lichtes ab, da die Addition im zerstreuten Tageslicht gleichfalls unter B. einer bedeutenden Menge Allodichlorid verläuft. Nach den Beobachtungen der Vff. genügt es, bei der Darst. des Allodichlorids die chemisch wirksamen Strahlen fernzuhalten, alle anderen, von LIEBERMANN und FINKENBEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2235; C. **95**. II. 821) angewandten Vorsichtsmaßregeln sind unnötig. Entsprechende Resultate wurden beim *Zimtsäuremethylester* erhalten. Im Sonnenlicht entsteht praktisch nur das hoch schm. *Esterdichlorid* (F. 101°), im diffusen Licht ein Gemisch dieser Verb. mit dem öligen *Allodichlorid*, und im Dunkeln nur das letztere. *Cinnamylchlorid* gibt im Dunkeln ein dem Zimtsäureallodichlorid entsprechendes, öliges Dichlorid, im hellen

Sonnenlicht ein festes Additionsprod., das bei der Zers. mit W. Zimtsäuredichlorid gibt.

Die Verss. der Vff. zeigen, daß in der Zimtsäurereihe die Additionsrkk. in einer Weise von der Natur des zu addierenden Stoffes abhängig sind, die bei anderen Gruppen ungesättigter, stereoisomerer SS. unbekannt ist. Unter Bedingungen, unter denen aus Zimtsäure quantitativ das Allodichlorid gebildet wird, entsteht eine verhältnismäßig kleine Menge des Allodibromids, und bei der Einw. von Brom auf Zimtsäureester ist die Ausbeute an Allodibromid in weitgehendem Maße von dem angewandten Lösungsmittel abhängig.

Cinnamylchlorid (CLAISEN u. ANTWEILER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 2124), Kp_{15}. 136—137°, F. 35—36°. *Dichlorid*, $C_6H_5CHClCHClCOCl$, prismatische, an den Enden abgerundete Nadeln (aus PAe.), F. 54—55°, sll. in CS_2, Aceton, Eg., Chlf., Bzl., h. PAe., l. in Ä., wl. in k. PAe. Ist gegen W. ziemlich beständig und wird erst bei 10-stdg. Schütteln vollständig in Zimtsäuredichlorid übergeführt. (Amer. Chem. Journ. **39**. 16—28. Jan. TUFTS Coll., Mass.) ALEXANDER.

G. Schroeter, *Über β-Alkylzimtsäuren.* (3. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1090; C. **1904**. I. 1261 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1589; C. **1907**. I. 1625.) Vf. sieht sich zu vorliegender Mitteilung seiner noch nicht abgeschlossenen schon früher in Aussicht gestellten Verss. durch die Veröffentlichung von RUPE u. BUSOLT (S. 131) veranlaßt. Vf. hatte für die Darst. der β-alkylierten Zimtsäuren durch Einw. von Halogenessigester in Bzl.-Lsg. bei Ggw. von Zn oder Mg auf aromat. Ketone die Verwendung von Jodessigester und Mg für das Vorteilhafteste gefunden; er wendet sich gegen die Bemerkung genannter Autoren, daß er die β-Methylzimtsäure mit wenig befriedigender Ausbeute erhalten habe, und bestreitet, daß sie die S. bei Anwendung von Acetophenon und Bromessigester und Zn in 90% Ausbeute erhalten haben, wofern sich ihre Angabe auf reine S., F. 97—98,5°, bezieht. Seine frühere Angabe schränkt er dahin ein, daß man bei der Darst. der β-Methylzimtsäure auch Bromessigester-Zn im Gegensatz zu Chloressigester-Mg ganz vorteilhaft verwenden kann. Die Forderung ungestörter Bearbeitung dieses Gebietes von RUPE und BUSOLT weist er zurück und stellt in einer Tabelle die von ihm u. seinen Schülern bisher dargestellten β-substituierten Phenylhydracrylsäuren und Zimtsäuren zusammen.

Bei den Seitenkettenhomologen ließen sich die primär auftretenden Hydracrylsäuren fast alle in guter Ausbeute fassen, indem man die durch Zers. der Mg-Verb. mit verd. H_2SO_4 erhaltenen Rohester direkt verseifte. — Während Vf. früher zweifelhaft war, ob die *Phenylpentylhydracrylsäure* nicht vielmehr Phenylpentylzimtsäure + Krystallwasser ist, glaubt er dies nicht mehr auf Grund des Vergleichs ihres F. mit dem der anderen dargestellten homologen SS. (vgl. Tabelle des Originals). — Ein Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeiten von β-Äthyl-, β,n-Propyl- und β,n-Butylphenylhydracrylsäure ergab, daß sich dieselben wie 2 : 5 : 3 verhalten; die Zers. in CO_2, W. und Styrole begann bei der Propylsäure bei 135°, bei der Butylsäure bei 145° u. bei der Äthylsäure bei ca. 150°. Als Maß der Zers. galt das Gewicht des in Barytvorlagen ausgeschiedenen Carbonatrd. nach ca. 1-stündigem, langsamem Erhitzen der 3 SS. nebeneinander im Schwefelsäurebade auf schließlich 150°. Dies entspricht früheren (l. c.) Beobachtungen, nach denen ein Gesetz vorzuliegen scheint, daß die β-Phenylalkylhydracrylsäuren mit Alkylgruppen gerader C-Zahl beständiger als die mit ungerader sind; wahrscheinlich werden sich aber die Unterschiede bei höherer C-Zahl allmählich ausgleichen. — Eine dem Vf. brieflich geäußerte Vermutung von VORLÄNDER, daß unter den p-substituierten β-Alkylzimtsäuren solche mit liquokrystalliner Phase zu finden sein möchten, bestätigte sich (vergl. den experimentellen Teil). Bei einem älteren

Präparat der *p,β-Dimethylzimtsäure*, das unscharf bei 135° schmolz, beobachtete VORLÄNDER die liquokrystalline Zwischenphase beim Abkühlen; auch zeigte sich, daß sie in zwei festen Phasen, lange Spieße und Tafeln von völlig verschiedenem Habitus, auftritt; die letzten lassen sich leicht in erstere zurückverwandeln. — Die p-Nitro-β-methylzimtsäure, deren Konstitution früher (l. c.) bewiesen wurde, zeigte sich nach VORLÄNDER (S. 190) in Mischung mit β-Cinnamenylacrylsäure liquokrystallinisch.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet mit **Otto Buchholz**.) Wenn man p-Methoxyacetophenon, Jodessigester und Mg in Bzl.-Lsg. aufeinander einwirken läßt, die klare Lsg. der Mg-Verb. mit verd. H_2SO_4 zersetzt u. das Bzl. nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ abdestilliert, bleibt *p-Anisylmethylhydracrylsäureester* zurück. Destilliert man das Öl unter vermindertem Druck, so tritt Zers. ein nach der Gleichung:

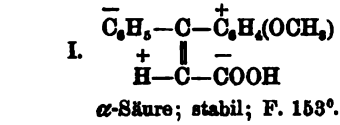
$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO_2C_2H_5.$$

Die Zers. kann man vermeiden, indem man aus dem Hydracrylsäureester durch Erhitzen bis auf 150° im Ölbade W. abspaltet. Aus dem Dest. des so entstandenen, zwischen 170—200° unter 15 mm Druck ohne merkliche Zers., jedoch unter Hinterlassung eines hochsd. Rückstandes sd. Zimtsäureester erhält man durch Verseifung die *p-Methoxy-β-methylzimtsäure*, $CH_3O[4] \cdot C_6H_4 \cdot [1]C(CH_3) : CH \cdot COOH$, in k. A. wl., aus A. bei 156,5° scharf schmelzende Krystalle. — *p-Äthoxy-β-methylzimtsäure*, $C_2H_5O[4] \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$, B. aus p-Äthoxyacetophenon, Jodessigester und Mg in Bzl.-Lsg.; der Rohester destillierte unzers., aus 10 g Destillat resultierten 7,5 g S. Aus CS_2 u. aus A. umkrystallisiert, farblose Krystalle, die bei 122,2 bis 122,8° liquokrystallin werden und bei 159,2—159,4° scharf schmelzen. — *β-Phenyl-n-propylhydracrylsäure*, $(C_6H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch direkte Verseifung des durch Vereinigung von Butyrophenon mit Jodessigester-Mg in fast quantitativer Ausbeute erhaltenen Rohesters. Aus 15 g Ester resultierten 10—12 g rohe S.; aus 60%ig. Spiritus oder besser aus Bzl. umkrystallisiert, F. 121,5—122°. Die Lsg. des Na-Salzes der S. gibt mit $AgNO_3$ einen weißen, ziemlich lichtbeständigen Nd. des Ag-Salzes. In kons. H_2SO_4 löst sich die Oxysäure mit braungelber Farbe; durch Eis wird aus der Lsg. die früher (l. c.) beschriebene *feste β-Propylzimtsäure* (F. 94°) gefällt, aus 1 g Oxysäure wurden 0,8 g Zimtsäure erhalten. In Acetylchlorid löst sich die Oxysäure beim Erwärmen unter HCl-Entwicklung auf, es entsteht ein alkaliunlösl. Öl, das beim Verseifen eine langsam erstarrende S. gibt, die noch untersucht wird. — *β-Phenyl-n-butylhydracrylsäure*, $(C_6H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$; aus 15,5 g n-Valerophenon etc. resultieren 20 g Rohester; je 3 g Ester gaben beim Verseifen 2,5 g feste, trockne S.; aus CS_2 umkrystallisiert F. 106—107°; die Oxysäure löst sich in kons. H_2SO_4 mit brauner Farbe, durch Eis wird die *β,n-Butylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : CH \cdot COOH$, zunächst ölig gefällt; allmählich wird sie fest; aus wenig PAe. umkrystallisiert, F. 48—49° (unscharf); das Ag-Salz ist weiß und wl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 5—12. 18/1. 1908. [4/12. 1907.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

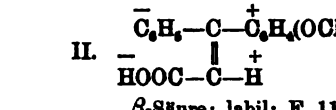
R. Stoermer u. **E. Friderici**, *Über stereoisomere β-Arylzimtsäuren*. III. Mitteilung über geometrisch-isomere Derivate des Diphenyläthylens. (II. Mitteilung: LIEBIGs Ann. **342**. 1; C. **1905**. II. 1592.) A. Phenylmethyläthercumarsäure und -cumarinsäure. Der ölige, ungesättigte Ester der β-o-Anisylzimtsäure liefert bei der Verseifung mit alkoh. KOH ein Gemisch zweier SS., die sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen (F. 118, bezw. 153°). Die Tatsache, daß das Gemisch nicht unter 118° schm., scheint anzudeuten, daß die SS. isomorph sind. Beide besitzen die gleiche Zus., und die sehr ähnlichen Eigenschaften, auch der Derivate (die Ester haben gleichen Kp.), schließen ver-

schiedene Molekulargröße aus. Da sie beide bei der Reduktion mit Natriumamalgam dieselbe β,β-Phenylanisylpropionsäure geben, so müssen sie stereoisomer sein. — Die niedriger schm. β-Säure, in A. oder Bzl. gel., geht bei der Bestrahlung durch die Sonne oder mit ultraviolettem Licht in die höher schm. α-Säure über; der umgekehrte Vorgang findet nicht statt, weshalb die α-Säure als die stabile zu bezeichnen ist. Behandelt man die labile β-Säure in Lsg. mit Br, so vollzieht sich bei kurzer Sonnenbelichtung die gleiche Umwandlung.

Beide SS. addieren kein Br. — Mit Rücksicht auf die von HANTZSCH u. von ABEGG aufgestellte Spannungsreihe der Radikale lassen sich für die beiden SS. folgende Formeln aufstellen:



I. α-Säure; stabil; F. 153°.



II. β-Säure; labil; F. 118°.

Wegen der cis-Stellung des Carboxyls mit dem dem Anisyl gegenüber negativeren Phenyl muß die β-Säure die stärkere sein, was auch tatsächlich der Fall ist. — Beim Esterifizieren liefern beide SS. im wesentlichen den β-Ester. — Bei der Salzbildung scheinen keine derartigen Umlagerungen stattzufinden; jede S. bildet das ihr zugehörige Salz, aus dem unter bestimmten Bedingungen die entsprechende S. regeneriert werden kann. — Durch Einw. von Acetylchlorid als Entalkylierungsmittel wird nur die α-Säure entalkyliert unter gleichzeitigem Übergang in Phenylcumarin, da bei dieser, infolge der Nachbarschaft der reagierenden Gruppen, die Möglichkeit der Ringbildung am größten ist. Die labile S. wird durch Acetylchlorid in die α-Form umgelagert; in Bzl.-Verdünnung sind nach 6-stdg. Einw. nur geringe Mengen Cumarin entstanden, während der F. der S. sich auf 143° erhöht hat. Auf Grund dieses Verhaltens ist die Konfiguration der SS. als erwiesen anzusehen. In Übereinstimmung hiermit liefert das Dinatriumsalz des Cumarins mit Dimethylsulfat in neutraler Lsg. den Dimethylester der stabilen S., in alkal. Lsg. die stabile Methyläthersäure, welche beim Methylieren in neutraler Lsg. mit Dimethylsulfat den erwähnten Ester gibt. Da in der α-Säure die Methoxylgruppe sicher am Benzolkern haftet, so kann der Dimethylester keine ringförmige Struktur besitzen, u. er ist auch strukturidentisch mit dem öligen Dimethylester der Phenylcumarsäure u. daher mit diesem stereoisomer; in beiden haftet die eine Methoxylgruppe am Benzolkern, die andere am Carbonyl der S. Dieselbe Stereoisomerie muß man auch für die nicht phenylierte Cumar- und Cumarinsäure anerkennen.

o-Methoxybenzophenon erhält man durch Einw. von Phenylmagnesiumjodid oder -bromid in Ä. auf Methylsalicylaldehyd, Zerlegen mit verd. H_2SO_4 und Oxydation des entstandenen *o-Methoxybenzhydrols* (Krystalle aus h. A.; F. 141°) mit Kaliumdichromat und H_2SO_4; sehr große, harte Krystalle; F. 39°; Kp_{27}. 210°. — Erwärmt man das o-Methoxybenzophenon in Bzl. mit Bromessigester und Zinkspänen, gießt noch warm in mit H_2SO_4 angesäuertes Eiswasser, so erhält man *β,o-Anisylphenylhydracrylsäureester*, $(C_6H_4 \cdot OCH_3)(C_6H_5)C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$; Krystalle aus Methyl- oder Äthylalkohol; F. 57,5—58°; Kp_7. 190—196°; Kp_{18}. 200—205°; in letzterem Falle spaltet sich bereits W. ab. Die rubinrote Lsg. in H_2SO_4 wird schnell olivgrün. Kalte alkoh. KOH verseift zu *Anisylphenylhydracrylsäure*; Krystalle aus verd. A.; F. 139°; spaltet beim Schmelzen CO_2 und W. ab; H_2SO_4 färbt gleichfalls rubinrot, danach olivgrün. — Ba-Salz; F. 225°; ll. in A. — Durch 40—50 Minuten langes Kochen des Anisylphenylhydracrylsäureesters mit Acetylchlorid und Acetanhydrid tritt vollständige Wasserabspaltung ein unter B. von *β,o-Anisylzimtsäure-*

ester, $\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C : CH \cdot COOC_2H_5$; farbloses, stark lichtbrechendes Öl; Kp_{20}. 215—220°; löst sich in kons. H_2SO_4 sofort mit intensiv olivgrüner Farbe.

Verseift man den Ester mit k., 10%ig., alkoh. KOH und säuert nach dem Verdünnen mit W. mit HCl oder Essigsäure an, so ergibt sich ein Gemisch der stereoisomeren Anisylzimtsäuren, das sich am besten bei fraktionierter Krystallisation aus Bzl. zerlegen läßt. Die *α-Säure*, durch wiederholtes Aufnehmen in Bzl. und langsames Krystallisieren gewonnen, bildet feine, weiße Krystalle mit 1 Mol. Krystallbenzol; F. 146°; nach dem Trocknen bei 80—95° liegt der F. bei 153°. — Viel schwieriger ist die *β-Säure* zu erhalten; sie hinterbleibt bei langsamem Verdunsten der letzten Mutterlangen im Vakuumexsiccator als feiner, weißer Schlamm, der durch wiederholtes Umlösen aus Bzl. oder Ä. krystallinisch wird; F. 111°; nach dem Trocknen 118°. Beide SS. sind unl. in W.; ll. in Ä.; weniger in Eg.; swl. in Lg. In % lösen von der *α*-, bezw. *β*-Säure: A. 1,33, bezw. 3,75; Bzl. 0,67, bezw. 3,3; CS_2 0,51, bezw. 2,4. Außer aus Bzl. krystallisieren sie stets ohne das Lösungsmittel; die *α*-Säure ist überall schwerer l. als die *β*-Säure. — In verd. S. mit Natriumamalgam behandelt, liefern beide SS. in gleicher Weise *β,o-Anisylhydrosimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4OCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$; Krystalle aus verd. A.; F. 131°.

Nach Neutralisation der SS. mit Soda bildet sich durch Einw. von Bromwasser unter CO_2-Entw. nur die *α-Verbindung des Anisylphenylbromäthylens* (F. 78,5°), niemals das *β*-Bromid. — Aus den Ag-Salzen der SS. und Jodjodkaliumlsg. entsteht *Anisylphenyljodäthylen*, $C_{15}H_{13}OJ$; schwach gelbe Prismen aus A.; F. 84°. Dieses, das hochschmelzende Stereoisomere darstellende, Prod. läßt sich auch durch lange Uviolbestrahlung nicht in das andere Isomere umlagern. — Na-Salz der *α*-Säure; anscheinend nicht krystallinisch aus A. beim Verdampfen; etwas hygroskopisch; F. 255°; sll. in W. und A. Durch verd. SS. läßt sich die *α*-Säure vom F. 153° daraus zurückgewinnen. — Na-Salz der *β*-Säure; feine, stark glänzende, sich fettig anfühlende Schuppen aus W.; schm. bei 105°; verliert das Krystallwasser u. zeigt dann den F. 282°; aus absol. A. krystallisiert es direkt wasserfrei; nicht hygroskopisch; weniger l. als das Salz der *α*-Säure. Liefert mit verd. Mineralsäuren oder Essigsäure fast immer die stabile Säure; nur wenn man das fein verteilte Salz mit der berechneten Menge $^1/_{10}$-n. äth., trockener HCl oder Oxalsäure zerlegt, wird die labile S. regeneriert. — Leitet man CO_2 in die wss. Lsg. des *α*-Salzes, so wird *α*-Säure abgeschieden; bringt man letztere durch Soda wieder in Lsg., so vermag CO_2 keine Fällung wieder hervorzurufen. Aus der Lsg. des *β*-Salzes fällt CO_2 nach 1—2 Minuten nicht labile, sondern stabile S. — Von den Ag-Salzen ist das *β*-Salz krystallin; F. 170° unter Zers.; das amorphe *α*-Salz schm. noch nicht bei 300°; beide sind lichtbeständig.

Das Pyridinsalz der *α*-Säure, durch Kochen der fein verteilten S. mit W. und viel Pyridin erhalten, bildet Krystalle vom F. 62°; verliert an der Luft rasch die organische Base unter B. reiner S. — Das Salz der *β*-Säure bildet sich leichter; feine, weiße Nadeln; F. 83°; verliert das Pyridin erst nach 8 Tagen vollkommen. — Größere Beständigkeit zeigen die Piperidinsalze. *α*-Salz; weiße Krystalle; F. 54—55°; l. in W. und A.; ist erst nach 3 Wochen vollständig dissoziiert; durch Einw. von SS. entsteht stets stabile S. — *β*-Salz; F. 194°; schwerer l. in W. und A. und anderen Lösungsmitteln; recht beständig. Verhält sich gegen SS. genau wie das Na-Salz. — Beim Einleiten von HCl in die stark gekühlten Lsgg. von *α*- oder *β*-Säure in Methylalkohol entsteht in der Hauptsache *β*-Ester als klares, farbloses Öl. In reinem Zustande gewinnt man die Ester durch schwaches Erwärmen der wss. Lsg. der Na-Salze mit neutralem Dimethylsulfat, oder durch Einw. von CH_3J auf die Ag-Salze in Bzl. — *Ester der α-Anisylzimtsäure*, $C_{17}H_{16}O_3$, wohlausgebildete, derbe Krystalle aus Methylalkohol; F. 58°; liefert beim Verseifen mit

k. alkoh. KOH α-Säure. — Der *β-Ester* ist ölig und erstarrt noch nicht bei —20°. Beim Verseifen erhält man β-Säure neben wenig α-Säure. — Belichtet man den α-Ester ca. 70 Stdn. mit Uviollicht oder an der Sonne, so geht er in den β-Ester über; letzterer bleibt bei dieser Behandlung unverändert. — Durch Einw. von NH_3 lagert sich der ölige β-Ester in den krystallinischen α-Ester um; Amidbildung findet nicht statt. — Entalkyliert man die SS. durch k. Acetylchlorid oder durch Eintragen in h., höchst konz. KOH (175°), so bildet sich *β-Phenylcumarin*, $C_{15}H_{10}O_2$ (III.); feine, weiße Nadeln aus A., Würfel aus Ä., Nadeln aus W.; F. 105°; wl. in h. W., sonst ll.; gibt weder in W., noch in A. mit $FeCl_3$ eine Färbung. Verd. NaOH löst gelb; konz., besonders nach dem Erhitzen, farblos; wird aus dieser Lsg. durch CO_2 in feinen, weißen Nadeln ausgefällt. Aus der farblosen Lsg. in H_2SO_4 fällt es beim Verdünnen gleichfalls unverändert wieder aus. — Dinatriumsalz der *Phenylcumarinsäure*; ziemlich leicht zerfließliche Krystalle aus A.; zwl. in A. Löst man das reine Salz in W. und behandelt mit neutralem Dimethylsulfat, so entsteht der Methylester der stabilen Anisylzimtsäure; ist überschüssiges Alkali zugegen, so bildet sich die α-Säure.

B. Stereoisomere α-Methyl-β,o-anisylzimtsäuren. In analoger Weise, wie oben beschrieben, erhält man aus o-Methoxybenzophenon, α-Brompropionester und Zink *α-Methyl-β,o-anisyl-β-phenylhydracrylsäureester*, $C_{19}H_{22}O_4$; F. 65°. Liefert, mit Acetanhydrid u. Acetylchlorid behandelt, den *Methylanisylzimtsäureester* (farbloses Öl; Kp_{18}. 200—210°), welcher beim Verseifen mit alkoh. KOH in der Hauptsache *α-Methyl-β-phenylcumarin* gibt. Farblose Nadeln aus A.; F. 79°; l. in den meisten organischen Mitteln; in NaOH löst es sich weniger als die nicht methylierte Verb. — Die in geringer Menge entstandenen Stereoisomeren lassen sich auch hier durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. trennen. Die schwerer l., höher schm., *stabile Methylanisylzimtsäure* (IV.) krystallisiert mit Krystallbenzol u. schm., davon befreit, bei 139°. Die *labile Säure* (V.) ist schwerer zum Erstarren zu bringen und krystallisiert viel schlechter; F. 110°. Im Licht der Sonne wie der Quecksilberlampe verhalten sich beide wie die Anisylzimtsäuren; doch konnte durch Br im

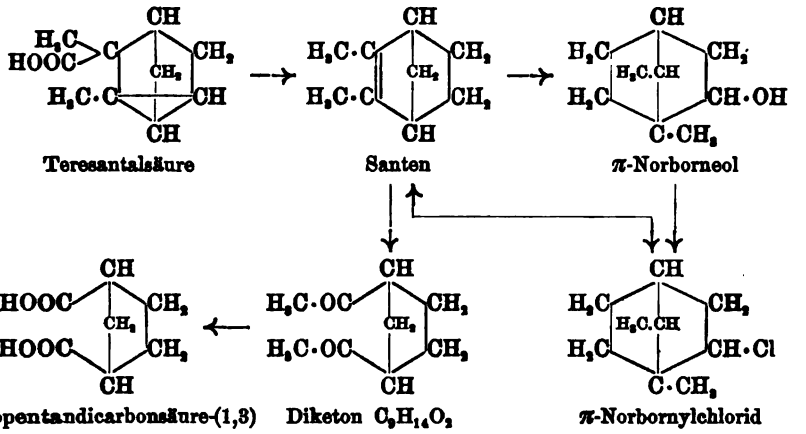
III. $C_6H_4<\begin{matrix}O\text{———}CO\\ C(C_6H_5):CH\end{matrix}$ IV. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4(OCH_3)\\ \| \\ CH_2\cdot C\cdot COOH\end{matrix}$ V. $\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\cdot C\cdot C_6H_5\\ \| \\ CH_3\cdot C\cdot COOH\end{matrix}$

Sonnenlicht eine Umlagerung der labilen S. nicht erzielt werden. — *α-Methyl-β,o-oxyphenyl-β-phenylhydracrylsäureester*, $C_{18}H_{20}O_4$, aus o-Oxybenzophenon, Brompropionsäureester und Zink in Bzl. und Zers. mit k., verd. H_2SO_4; Krystalle aus A.; F. 136°. Löst sich in H_2SO_4 mit rubinroter, rasch braun werdender Farbe. Bei dem Vers., den Methylphenyloxyzimtsäureester zu gewinnen, erhält man stets α-Methyl-β-phenylcumarin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 324—43. 8/2. [29/1.] (Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Luigi Mascarelli u. Ugo Pestalozza, *Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden hexahydrierten Verbindungen.* Gaz. chim. ital. **38**. I. 38—54. — C. **1908**. I. 252.) ROTH-Cöthen.

F. W. Semmler und **Karl Bartelt**, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle* (*Konstitutionsaufklärung des Santens C_9H_{14}*). (Fortsetzung von S. 635.) Oxydiert man *Santen* in der früher angegebenen Weise mit Ozon oder $KMnO_4$, so erhält man das gleiche Gewicht an einer Verb. $C_9H_{14}O_2$. Die eine CO-Gruppe dieses *Diketons* steht, wie bereits nachgewiesen ist, mit einer Methylgruppe in Zusammenhang; bezüglich des zweiten Carbonyls war dagegen noch die Möglichkeit offen, daß es in anderer Weise, z. B. als Ringglied, gebunden war. Diese Eventualität

ist jetzt durch die Oxydation mit überschüssiger Bromlauge ausgeschlossen worden, bei welcher mit guter Ausbeute (10 g aus 20 g Diketon) die *trans-Cyclopentandicarbonsäure-(1,3)* von J. Wislicenus und Pospischill (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1950; C. **98**. II. 770) gewonnen wurde. Die Reinigung der Rohsäure gelingt durch Umlösen aus Wasser oder besser durch Umwandeln in den *Dimethylester*, $C_9H_{14}O_4$ (Kp_9. 118—120°; D^{20}. 1,137; n_D = 1,4576; Mol.-Refr. 44,60, ber. 44,84) u. Verseifen des letzteren. — Das durch $^1/_2$-stünd. Kochen mit Acetanhydrid hergestellte *Anhydrid* der Säure krystallisierte aus Ä. in breiten Tafeln; F. 160—161°; Kp_9. 158 bis 163°. — Bei kurzem Kochen mit verd. alkoh. Kali wurde es zur *cis-Cyclopentandicarbonsäure-(1,3)* aufgespalten; Krystalle aus W.; F. 120—121°. — Den Zusammenhang zwischen dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ u. dem Santen, sowie die Beziehungen des letzteren zum *π-Norborneol* und der *Teresantalsäure* erläutern Vff. durch nachstehendes Schema:



(*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**. 385—89. 8/2. [Mitte Januar.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) Stelzner.

Thomas Percy Hilditch, *Die Beziehung zwischen ungesättigtem Charakter und optischer Aktivität.* Teil I. *Die Menthyl- und Bornylester der β-Phenylpropionsäure, Zimtsäure und Phenylpropiolsäure.* Walden (Ztschr. f. physikal. Ch. **20**. 569; C. **96**. II. 881) hat den Satz aufgestellt, daß eine Abnahme des Sättigungsgrades einer Verb. von einer Zunahme des Drehungsvermögens begleitet ist. Durch vorliegende Unters. der *Bornyl-* und *Menthylester* der *β-Phenylpropionsäure, Zimtsäure* und *Phenylpropiolsäure* wird aber dieser Satz nur für den Ersatz einer einfachen durch eine doppelte Bindung bestätigt; für den Übergang einer Äthylen- in eine Acetylenbindung trifft er nicht zu. Andere physikalische Eigenschaften der Ester scheinen aber ganz regelmäßig durch eine Änderung des Sättigungszustandes beeinflußt zu werden: so steigen Kp. und D. mit abnehmender Sättigung, der Brechungsindex steigt beim Übergang von der einfachen zur doppelten Bindung, um beim Übergang zur dreifachen wieder auf einen mittleren Wert zu sinken.

Experimentelles. *Menthyl-β-phenylpropionsäureester*, $C_{19}H_{28}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, erhält man durch Behandeln von *β*-Phenylpropionsäure mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbade und Erhitzen des Gemisches nach Aufhören der HCl-Entw. mit Menthol auf 120°; man wäscht das Prod. mit verd. Na_2CO_3, extrahiert mit Ä. und fraktioniert im Vakuum; der Ester ist eine wachsähnliche M. von Prismen, F. 28°, Kp_{25}. 210—212°; D^{28}_4. 0,9836; n_D^{17} = 1,5004

(vgl. TSCHUGAJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 606; C. 1902. II. 1238). — *Menthylzimtsäureester*, $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, analog dargestellt, ist ein Öl, Kp_{17}. 230—233°, das bei —15° noch nicht fest wird; D^{17}_4. 1,0079; $n_D^{17} = 1{,}5433$. — *Menthylphenylpropiolsäureester*, $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, entsteht beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von Phenylpropiolsäure u. Menthol bei 140° in ca. 4 Stdn.; gelbe Krystalle, F. 33°, Kp_{20}. 235—238°; D^{38}_4. 1,0595; $n_D^{17} = 1{,}5239$. — *Bornyl-β-phenylpropionsäureester*, $C_{19}H_{30}O_2$, wird analog dem Menthylester dargestellt; gelbes Öl, Kp_{20}. 205—207°; D^{17}_4. 1,0350; $n_D^{17} = 1{,}5142$. — *Bornylzimtsäureester*, $C_{19}H_{24}O_2$, aus Borneol und Zimtsäure durch Einleiten von HCl bei ca. 130° in 5 Stdn.; gelbes Öl, Kp_{17}. 226—230°; D^{17}_4. 1,0571; $n_D^{17} = 1{,}5525$. — *Bornylphenylpropiolsäureester*, $C_{19}H_{22}O_2$, wie der Zimtsäureester dargestellt, ist eine krystallinische M., F. 45°, Kp_{21}. 228—230°; D^{45}_4. 1,0884; $n_D^{17} = 1{,}5500$ (in unterkühlter Fl.).

Die Best. des Rotationsvermögens dieser Ester bei 20—22° ergab folgende Werte für $[\alpha]_D$ (in Klammern stehen die Werte für $[M]_D$):

Konzentration	der Lsg. in Chlf.		
	10%	5%	2½%
Menthylester der			
β-Phenylpropionsäure . . .	—59,55 (—171,5)	—59,30 (—170,8)	—60,80 (—175,1)
Zimtsäure	—60,00 (—171,6)	—59,90 (—171,3)	—60,80 (—173,9)
Phenylpropiolsäure	—58,65 (—166,7)	—57,00 (—161,9)	—60,20 (—171,0)
Bornylester der			
β-Phenylpropionsäure . . .	30,25 (86,5)	29,50 (84,4)	29,20 (83,5)
Zimtsäure	29,05 (82,5)	28,00 (79,5)	28,40 (80,7)
Phenylpropiolsäure	31,05 (87,6)	31,30 (88,3)	31,40 (88,6)

Konzentration	der Lsg. in Aceton		
	10%	5%	2½%
Menthylester der			
β-Phenylpropionsäure . . .	—56,45 (—162,6)	—57,90 (—166,8)	—60,00 (—172,8)
Zimtsäure	—64,45 (—184,3)	—62,90 (—179,9)	—63,60 (—181,9)
Phenylpropiolsäure	—55,55 (—157,6)	—52,60 (—149,4)	—52,40 (—148,8)
Bornylester der			
β-Phenylpropionsäure . . .	29,00 (82,9)	28,00 (80,1)	29,20 (83,5)
Zimtsäure	29,10 (82,6)	26,80 (76,1)	27,60 (78,4)
Phenylpropiolsäure	31,70 (89,4)	31,00 (87,4)	30,20 (85,2)

Aus diesen Zahlen folgt eine stetige, aber relativ kleine Änderung der Rotation bei einer Änderung des Sättigungsgrades des Säureradikals. Die kleinen Differenzen erklären sich aus den geringen Massenunterschieden der aktiven Molekeln. Unterscheiden sich aber Gruppen von Alkoholderivaten nur durch den Sättigungsgrad an entsprechenden Stellen der Molekeln, so müßte man annehmen, daß der von diesen Unterschieden ausgehende optische Effekt immer im gleichen Sinne für jeden Alkohol bei dem betreffenden Derivat erfolgen müßte. Wäre dies zutreffend, so wäre hiermit die Abhängigkeit der Rotationsdifferenzen von dem Einfluß der Säuregruppen in diesen Estern einigermaßen wahrscheinlich gemacht. Bildet man nun die Differenzen zwischen $[\alpha]_D$ der Ester u. der Alkohole (Menthol: $[\alpha]_D = -48{,}4°$, Borneol: $[\alpha]_D = 37°$):

Konzentration	In Chlf.			In Aceton		
	10%	5%	2½%	10%	5%	2½%
Menthylester der						
β-Phenylpropionsäure . . .	11,1	10,9	12,4	8,0	9,5	11,6
Zimtsäure	11,6	11,5	12,4	16,0	14,5	15,2
Phenylpropiolsäure	10,2	8,6	11,8	7,1	4,2	4,0
Bornylester der						
β-Phenylpropionsäure . . .	6,7	7,5	7,8	8,0	9.0	7,8
Zimtsäure	7,9	9,0	8,6	7,9	10,2	9,4
Phenylpropiolsäure	5,9	5,7	5,6	5,3	6,0	6,8

so sieht man, daß das olefinische Radikal einen größeren, das Radikal mit der dreifachen Bindung aber einen geringeren Einfluß als das gesättigte ausübt. Bei den Menthylestern wird die negative Drehung um die angegebenen Größen vermehrt, während die positive Drehung des Borneols in den Estern vermindert erscheint. Die Säureradikale haben also einen vermindernden Einfluß auf die Rotation der Alkohole, der durch eine doppelte Bindung verstärkt, durch eine dreifache abgeschwächt wird. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 287—88. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1—15. Jan. London. Univ. College. Organ.-chem. Lab.) FRANZ.

Reginald W. L. Clarke, Arthur Lapworth u. Elkan Wechsler, *Kondensation von Ketonen, welche die Gruppe* $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH$: *enthalten, mit Estern in Gegenwart von Natriumäthylat.* Um den Verlauf der Rk. zwischen Cyandihydrocarvon und Amylnitrit in Ggw. von Natriumäthylat (S. 366) aufklären zu können, wurden entsprechende Verss. mit Ketonen, welche die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{|}{\underset{|}{C}}H$ oder $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{|}{C} : \overset{|}{\underset{|}{C}}$ enthalten, angestellt. Hierbei zeigt sich, daß die Salpetrigsäureester ein anderes Resultat herbeiführen als Carbonsäureester, während doch anzunehmen wäre, daß beide Estergruppen im normalen Verlaufe der Esterkondensation in die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ eingriffen. Abweichend hiervon reagiert der Salpetrigsäureester ausschließlich mit der Gruppe $\cdot CO \cdot CH$:. Nimmt man nun an, daß auch die Carbonsäureester primär diese Gruppe angreifen, so würde man, ausgehend von Menthon u. Ameisensäureester, zu einem Kondensationsprod. (I.) kommen, das nach DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2670; C. **1900**. II. 892) unbeständig wäre und durch Addition von Alkohol in die Generatoren zerfiele, worauf nun das langsamer entstehende wirkliche Prod. (II.) entsteht, das durch B. der Na-Verb. der Enolform

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2 \text{———} C[CH(CH_3)_2] \cdot CHO \\ | \qquad\quad\; | \\ CH_2 \qquad CO \\ | \qquad\quad\; | \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_2 \text{———} CH \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \qquad\quad\; | \\ CH_2 \qquad CO \\ | \qquad\quad\; | \\ CH(CH_3) \cdot CH \cdot CHO \end{array}$$

stabilisiert wird. Bei Anwendung eines Alkylnitrits entsteht die ebenfalls unbeständige Form (III.), welche nun aber, da die Bindung $:C \cdot NO$ fester ist als $:C \cdot CO$,

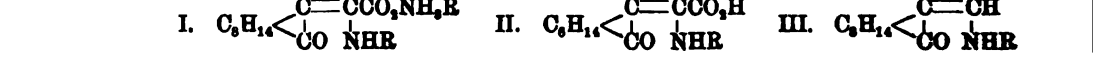
$$\begin{array}{ccc} \text{III.} & \text{IV.} & \text{V.} \\ CH_2 \text{———} C[CH(CH_3)_2] \cdot NO & CH_2 \text{———} CH[CH(CH_3)_2] \cdot NO & CH_2 \text{———} C[CH(CH_3)_2] : NOH \\ | \qquad\quad\; | & | \qquad\quad\; | & | \qquad\quad\; | \\ CH_2 \qquad CO & CH_2 \qquad CO_2R & CH_2 \qquad CO_2R \\ | \qquad\quad\; | & | \qquad\quad\; | & | \qquad\quad\; | \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 & CH(CH_3) \cdot CH_2 & CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$$

durch Anlagerung von Alkohol in IV. übergeht, das sich in die Isonitrosoform V.

umlagert. Aus Pulegon wird unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls ein Oximinoester erhalten, der bei der Oxydation mit Permanganat Essigsäure, Ameisensäure, salpetrige Säure und β-Methyladipinsäure liefert, so daß eine Umlagerung in Isopulegon eingetreten sein muß. α-Bromcampher liefert nur Isonitrosocampher, während Fenchon auf Grund seines Besitzes der Gruppe $C_6:C\cdot CO\cdot C:C_6$ (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2581; C. **1906**. II. 878) nicht reaktionsfähig ist.

Experimentelles. Man fügt 1 Mol. Menthon zu einer eiskalten Lsg. von 1 Atom Na in A. und hierzu 1 Mol. Amylnitrit, wobei die Temperatur nicht über 2° steigen soll. Nach mehrstdg. Stehen destilliert man mit Wasserdampf, schüttelt den Rückstand mit Tierkohle, filtriert und setzt zum kalten Filtrat HCl; das entstandene *Oxim der β,ζ-Dimethyloctan-8-onsäure*, $C_{10}H_{19}O_3N$, ist identisch mit dem aus Menthon und Amylnitrit in Ggw. von S. erhaltenen. — *p-Nitrophenylhydrason*, $C_{16}H_{25}O_5N_3$, aus dem Oxim beim Erwärmen mit wss. p-Nitrophenylhydrazinacetat erhalten, bildet ein gelbes Krystallpulver, F. 130°. — *Semicarbason*, $C_{11}H_{21}O_3N_3$, kleine, weiße Krystalle. Das in analoger Weise aus Pulegon gewonnene Oxim $C_{10}H_{17}O_3N$, Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 85°, ll. in A., Methylalkohol, Ä., Bzl., Chlf., Essigester, CS_2, wl. in PAe., h. W. wird *Oxim der Isopulegonsäure* genannt; beim Erhitzen über F. zers. es sich, reduziert h. ammoniakal. Ag-Lsg.; es ist beständiger als das oben erwähnte Oxim, so daß man es zur Darst. des *Semicarbasons* erst mit HCl spalten muß; $C_{10}H_{16}O_3N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Krystalle aus A., F. 160°. Die Konstitution der Isopulegonsäure folgt aus der Oxydation mit Permanganat. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 294. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 30—40. Jan. 1908. New Cross, S. E. GOLDSMITHs College. Chem. Departm.) FRANZ.

J. Bishop Tingle und L. F. Williams, *Über die Einwirkung gewisser sekundärer Amine auf Campheroxalsäure. (11. Mitteilung über Campheroxalsäurederivate.)* (Vergl. TINGLE und ROBINSON, Amer. Chem. Journ. **36**. 223; C. **1906**. II. 1423). TINGLE u. HOFFMAN (Amer. Chem. Journ. **34**. 217; C. **1905**. II. 1489) haben durch Kondensation von *Campheroxalsäure* mit Dimethyl- u. Diäthylamin Prodd. erhalten, die aus 1 Mol. der Säure u. 2 Mol. der Base ohne Abspaltung von W. entstanden waren. Da Kondensationsprodd. aus sekundären Basen u. Ketonen oder Enolen bisher nicht dargestellt worden sind, haben Vff. die *Kondensationsprodd. aus Campheroxalsäure und sekundären Basen* eingehender untersucht. TINGLE und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß bei der Kondensation von Campheroxalsäure mit primären Aminen Derivate eines der 3 Typen I., II. u. III. entstehen. Aus dem Ver-



halten der von TINGLE u. HOFFMAN erhaltenen Kondensationsprodd. mit sekundären Aminen könnte geschlossen werden, daß diese dem Zwischentypus IV. entsprechende Derivate sind, aus denen die Verbb. vom Typus I. durch Wasserabspaltung entstehen. Solche Zwischenverbb. hatten bei Derivaten primärer Amine in einigen Fällen gefaßt werden können. Gegen diese Annahme spricht aber, daß die Kondensationsprodd. mit sekundären Aminen durch $FeCl_3$ u. A. intensiv violett gefärbt werden, während die Derivate primärer Amine keine Färbung geben. Campheroxalsäure selbst wird tiefrot gefärbt. Es ist bekannt, daß solche ausgesprochenen Färbungen für die Gruppe C:COH charakteristisch sind. Ferner wäre zu erwarten, daß Derivate sekundärer Basen, die eine der Formel IV. entsprechende Konstitution besitzen, leichter W. abspalten, als die entsprechenden Derivate primärer Basen, während in Wirklichkeit das Gegenteil der Fall ist. Vff. sehen deshalb die Konstitutionsformel V. als die für die Verbb. aus Campheroxalsäure u. sekundären Basen

wahrscheinlichste an. Außer der Formel V. könnte nur noch eine Formel in Betracht kommen, bei welcher das N-Atom an die Ketogruppe der Campheroxalsäure gebunden ist. Bis die Konstitution vollkommen sichergestellt ist, schlagen Vff. für Derivate für diesen Typus den Namen „*Isocamphoformolaminderivate*" vor. Es existieren demnach Derivate dreier verschiedener Reihen, solche des Camphoformenamins, des Camphoformolamins (vgl. TINGLE u. HOFFMAN, l. c.) und Derivate des Isocamphoformolamins.

In der vorliegenden Abhandlung werden Kondensationsprodd. der Campheroxalsäure mit Diisobutylamin, Diamylamin, Diisoamylamin, Dibenzylamin, Methylanilin, Äthylanilin, Benzyläthylamin und Acetylphenylhydrazin beschrieben. Mit p-Nitrobenzoyl-p-aminophenol, Di-p-nitrobenzoyl-p-aminophenol, m-Nitrobenzoyl-p-aminophenol, p-Nitrobenzoyl-o-aminophenol, Di-p-nitrobenzoyl-o-nitrophenol, m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol, Di-m-nitrobenzoyl-o aminophenol, Phenylsulfo-p-aminophenol, Phenylsulfo-o-aminophenol, Dipbenylsulfo o-aminophenol, p-Acetoaminophenol, sowie mit Benzoylphenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, Benzylmethylamin, Benzylanilin, Phenylhydrazin-p-sulfosäure, Phenyl-β-naphthylamin u. symm. Phenylmethylhydrazin konnten keine Kondensationsprodd. erhalten werden.

Beim Dimethyl- u. Diäthylamin vereinigen sich 2 Mol. der Base mit 1 Mol. der S. unter B. eines Salzes der Isoformolaminsäure, aus denen TINGLE u. HOFFMAN die entsprechenden freien SS. nicht erhalten konnten. Die anderen aliphatischen Amine geben keine Salze, sondern direkt die freie S. Der Eintritt höherer Alkylaminradikale setzt demnach die Acidität der Campheroxalsäure so stark herab, daß die Alkylaminderivate keine Salze mehr zu bilden vermögen. Bei den Alkylanilinderivaten ist der Säuretypus (V.) so unbeständig, daß er nicht isoliert werden kann. Unter spontaner Abspaltung von CO_2 u. W. entstehen vielmehr neutrale Prodd. vom Typus VI. Ebenso

IV. $C_8H_{14}<^{CH-C(OH)CO_2NH_2R}_{CO\quad NHR}$ V. $C_8H_{14}<^{C-C(OH)CO_2H}_{COH\quad NR_2}$ VI. $C_8H_{14}<^{C=CH}_{CO\quad NR_2}$

verhalten sich Acetylphenylhydrazin und Dibenzylamin, während Äthylbenzylamin wie die aliphatischen Amine reagiert. Aus den Verbb. vom Typus V. entstehen Verbb. vom Typus VI. beim Erhitzen über den F. Alle untersuchten Substanzen, die mit Campheroxalsäure keine Kondensationsprodd. gaben, sind, wenn überhaupt, nur äußerst schwach basisch.

Experimentelles. *Diisobutylisocamphoformolamincarbonsäure*, $C_{20}H_{36}O_4N$ (V. R = C_4H_9), entsteht, wenn eine absol. alkoh. Lsg. äquimolekulare Mengen Diisobutylamin und Campheroxalsäure 15 Min. lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Nadeln (aus A.), F. 179—180° unter Gasentw. Wird durch alkoh. $FeCl_3$-Lsg. violett gefärbt. Beim Erhitzen über den F. entsteht *Diisobutylcamphoformenamin*, $C_{19}H_{33}ON$ (VI. R = C_4H_9), Platten (aus Aceton), F. 73—74°. Wird durch alkoh. $FeCl_3$-Lsg. nicht gefärbt. — *Diamylisocamphoformolamincarbonsäure*, $C_{22}H_{39}O_4N$ (V. R = C_5H_{11}), mkr. Krystalle (aus Aceton), F. 160°, ll. in A., Essigester, Aceton, Ä., Bzl., l. in Sodalsg. unter Gasentw. — *Diamylamincamphoformenamin*, $C_{21}H_{37}ON$ (VI. R = C_5H_{11}), Platten (aus Essigester), F. 43°, die nur schwer rein erhalten werden können. — *Diisoamylisocamphoformolamincarbonsäure*, $C_{22}H_{39}O_4N$ (V. R = C_5H_{11}), mkr. Krystalle (aus Aceton), F. 156°, l. in wss. Sodalsg. — *Diisoamylcamphoformenamin*, $C_{21}H_{37}ON$ (VI. R = C_5H_{11}), schlecht ausgebildete Krystalle (aus Essigester), F. 40°. — *Dibenzylcamphoformenamin*, $C_{25}H_{29}ON$ (VI. R = C_7H_7), entsteht aus Campheroxalsäure und Benzylamin bei 3-stdg. Erhitzen im Rohr auf 130°. Kleine Krystalle (aus A.), F. 152°, gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Analog werden erhalten: *Phenylmethylcamphoformenamin*, $C_{18}H_{25}ON$ (VI. R_2 = C_6H_5 und CH_3), schwach gelbliche, tetra-

edrische Krystalle (aus Essigester), F. 126°, und *Phenyläthylcamphoformenamin*, $C_{19}H_{25}ON$ ($R_2 = C_6H_5$ und C_2H_5), dunkelgelbes, viscöses Öl, Kp_{11}. 285°. — *Benzyläthylisocamphoformolamincarbonsäure*, $C_{21}H_{29}O_4N$ (V. $R_2 = C_7H_7$ u. C_2H_5), entsteht beim Erwärmen einer absol. alkoh. Lsg. von Benzyläthylamin u. Campheroxalsäure auf dem Wasserbade. Feine Krystallflocken (aus Essigester, F. 158° unter Gasentw., l. in wss. Sodalsg., gibt mit $FeCl_3$ Färbung. — *Benzyläthylcamphoformenamin*, $C_{20}H_{27}ON$ (VI. $R_2 = C_7H_7$ und C_2H_5), weiße Krystalle (aus A.), F. 57°. — *Acetylphenylamincamphoformenamin*, $C_{19}H_{24}O_2N_2$ (VI. $R_2 = CH_3CO$ u. NHC_6H_5), entsteht aus der Bzl.-Lsg. von Acetylphenylhydrazin u. Campheroxalsäure bei 14-stdg. Erhitzen im Rohr auf 140—145°. Nadeln (aus A.), F. 174°. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Bei der Einw. von wss. KOH bei Zimmertemperatur wird es nicht zers., beim Erhitzen mit verd. HCl entsteht eine Verb., F. 135°, die noch nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Den Schluß der Abhandlung bilden schon an anderer Stelle (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1242; C. **1907**. II. 1403) veröffentlichte Bemerkungen zu einer Publikation Dimroths. (Amer. Chem. Journ. **39**. 105—24. Jan. 1908. [Juli 1907.] Toronto, Canada. Mc Master Univ.) Alexander.

Adolph W. Miller, *Die Destillation von Corianderöl.* Vf. unterwarf einen Posten Mogador-Corianderfrüchte, die zum Teil von Milben befallen waren, zum Teil sich in gutem Zustande befanden, nachdem sie gequetscht worden waren, der Dest. bei einer Temperatur von 150° F. u. einem Vakuum von 20 Zoll. Die Ausbeute betrug 0,18%; das Öl hatte D^{25}. 0,883 und war bei 25° ll. in 3 Vol. 70%ig. A. — Als Verfälschungsmittel für Corianderöl dienen nach Vf. Linalool, Cedernholz- u. Süß-Pomeranzenschalenöl. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 15—16. Januar.) Heller.

Julius Schmidlin, *Darstellung von Triphenylmethyl.* Unter Beifügung einer Skizze des verwendeten App. gibt Vf. eine eingehende Beschreibung der Darst. von *Triphenylmethyl*, $C_{19}H_{15}$. Die Methode, welche in 2—3 Stdn. bequem ausführbar ist, beruht auf der Umsetzung der Magnesiumverb. des Triphenylchlormethans mit überschüssigem Triphenylchlormethan in Ä. bei Ggw. von Jod in einer H-Atmosphäre: $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl + Cl \cdot C(C_6H_5)_3 = 2(C_6H_5)_3C + MgCl_2$. — Die Ausbeute aus 20 g Triphenylchlormethan beträgt 5—10 g. Die im H-Strome getrockneten Krystalle sind gegen Luft nicht allzusehr empfindlich. Frisch bereitet ist die Verb. nahezu farblos und nimmt erst nach längerem Aufbewahren gelbe Färbung an; ll. in Bzl.; die tiefgelbe Lsg. entfärbt sich an der Luft unter Abscheidung von unl., krystallinischem Peroxyd. Durch anhaltendes Überleiten von w. H gibt diese Ätherverb. des Triphenylmethyls den gesamten Äther ab, und es hinterbleibt Triphenylmethyl. — In dem verwendeten App. läßt sich ebenso die β-Mg-Verb. des Triphenylchlormethans isolieren. Sorgt man, unter Verwendung von viel Jod, dafür, daß nur Mg-Verb. entsteht, so findet eine teilweise Umlagerung der α-Verb. statt. Die β-Verb. bildet farblose Prismen aus Bzl., die sich in Bzl. wieder mit gelber Farbe lösen (vielleicht Verunreinigung); verkohlt beim Erhitzen; ist gegen O reaktionsfähiger als Triphenylmethyl; geht an der Luft unter Erwärmung fast momentan in Magnesiumoxychlorid und Triphenylmethylperoxyd über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 423—25. 8/2. [14/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn.) Jost.

Julius Schmidlin, *Zur Frage nach der Strukturformel des Triphenylmethyls.* Bedingung bei der Darst. der *α-Magnesiumverb. des Triphenylchlormethans* ist die Verwendung eines mäßigen Magnesiumüberschusses, sowie ein mäßiger Jodzusatz. Trotzdem erhält man selbst dann noch zur Hälfte Triphenylmethyl, zur Hälfte α-Mg-Verb. Aus diesem Grunde ergeben sich beim Einleiten von CO_2 schlechte

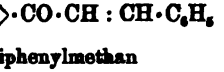
Ausbeuten von Triphenylessigsäure; besonders, wenn die äth. Lsg. in ganz gelindem Sd. gehalten wird, sinkt die Ausbeute bisweilen auf Null. Dieser Rückgang der Triphenylessigsäureausbeute ist bedingt durch die B. von Triphenylmethyl, und die α-Mg-Verb. erscheint demnach ebenfalls befähigt, mit CO_2 Triphenylessigsäure zu geben. Die Verss. TSCHITSCHIBABINs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3969; C. 1907. II. 1844) sind unter Bedingungen angestellt, bei denen die Mg-Verb. so rasch entsteht, daß die B. von Triphenylmethyl fast ganz unterbleibt; auch verläuft die Rk. so heftig, daß eine teilweise Umlagerung der α-Verb. stattfindet. Hat sich daher Triphenylmethyl gebildet, so ist dies ein Zeichen, daß die Rk. mit zulässiger Geschwindigkeit verlaufen ist, und eine Umlagerung der α-Verb. vermieden wurde. Nicht aber ist daraus zu schließen, wie TSCHITSCHIBABIN es tut, daß das Triphenylmethyl selber sich an der B. des p-Benzoyltriphenylmethans beteilige.

Drei einfache Verss. zeigen, daß nur die α-Mg-Verb. mit Benzaldehyd unter B. von p-Benzoyltriphenylmethan reagiert. 1. Leitet man die Rk. so, daß die Lsg. nur Triphenylmethyl u. überschüssiges Triphenylchlormethan, aber keine Mg-Verb. enthält, so entsteht mit Benzaldehyd kein p-Benzoyltriphenylmethan. — 2. Festes Triphenylmethyl, in Bzl. gel., reagiert nicht mit Benzaldehyd. — 3. Wird die Rk. so geleitet, daß neben der α-Mg-Verb. größere Mengen Triphenylmethyl entstehen, so ist alles Triphenylmethyl in Lsg., die Mg-Verb. fast ausschließlich in dem entstandenen Nd. enthalten, so daß man beide durch Filtration trennen kann. Das Filtrat reagiert nicht, der Rückstand dagegen lebhaft mit Benzaldehyd unter B. von p-Benzoyltriphenylmethan. — Zimtaldehyd wirkt wie Benzaldehyd; durch andere Reagenzien dagegen, z. B. Benzylchlorid, Benzoylchlorid u. Benzoesäureester, erleidet die labile α-Verb. eine Umlagerung, so daß beide Mg-Verbb. dann nur im Sinne der beständigen β-Form reagieren. — Die Existenz der beiden Isomeren darf als bewiesen gelten; daraus ergibt sich auch die Möglichkeit chinoider Formeln. Chinoide und nichtchinoide Auffassung des Triphenylmethyls sind gleichberechtigt. Sicher bewiesen kann die eine oder andere erst werden durch zahlreiche neue, experimentelle Anhaltspunkte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 426—30. 8/2. [14/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn.) JOST.

Julius Schmidlin und **Herbert H. Hodgson**, *Isomere organische Magnesiumverbindungen.* Die beiden isomeren *Mg-Verbb. des Triphenylchlormethans* (I. u. II.) unterscheiden sich deutlich durch ihr Verhalten gegen Benzaldehyd, indem Derivate entstehen, deren eines die Benzoylgruppe in p-Stellung trägt, während die andere den Benzoylrest am Methan-C gebunden enthält. Analog wirkt *Zimtaldehyd auf die Mg-Verbb.* unter B. zweier isomerer Cinnamoylderivate (III. und IV.). — Die beiden aus der α-Mg-Verb. erhaltenen Derivate, das p-Benzoyl- u. das p-Cinnamoyltriphenylmethan, färben kons. H_2SO_4 gelb, während die aus der β-Mg-Verb. erhaltenen Isomeren farblos bleiben. — Gegen Aceton, Acetaldehyd und Acetylchlorid verhalten sich die Verbb. passiv; nur treten bei der β-Verb. ganz geringe

I. $(C_6H_5)_2C:$ MgCl, H — α-Form

II. $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot MgCl$ — β-Form



III. $(C_6H_5)_2CH \cdot$ $\cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ — p-Cinnamoyltriphenylmethan

IV. $(C_6H_5)_2C \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ — 1-Cinnamoyltriphenylmethan

Mengen Triphenylmethyl auf. — Gleichfalls ohne Wrkg. ist m-Nitrobenzaldehyd auf die β-Verb.; aus der α-Verb. erhält man statt des Triphenylmethans Tri-

phenylcarbinol. — β- wie α-Mg-Verb. liefern bei *Einw. von Benzoesäuremethylester* β-Benzpinakolin, auch wenn man, zur Verhinderung des Umlagerns der α-Verb., verdünnt.

p-Cinnamoyltriphenylmethan, $C_{33}H_{22}O$ (III.), durch Erwärmen der α-Mg-Verb. mit Zimtaldehyd in Bzl. und Zers. mit verd. HCl; Krystalle aus A.; F. 149—151° (korr.); ll. in Bzl., Chlf., Ä.; schwerer l. in A.; swl. in PAe. u. Lg. Wie man bei der Einw. von Benzaldehyd nicht den Alkohol, sondern das zugehörige Keton erhält, so läßt sich auch hier nicht der Alkohol $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ isolieren, sondern es entsteht durch Oxydation an der Luft das betreffende Keton. — Lagert man durch 3-stdg. Sd. in Bzl. die α-Mg-Verb. um und fügt dann Zimtaldehyd hinzu, so erfolgt heftiges Aufsieden; nach weiterem, 1-stdg. Erhitzen zers. man mit verd. HCl. Wird der nach dem Abdunsten des Bzl. hinterbleibende Sirup mit PAe. ausgezogen, so scheiden sich große, halbkugelige Krystallaggregate vom F. 148° ab. Der nach dem Extrahieren mit PAe. krystallinisch erstarrte Rückstand schmilzt, aus A. umkrystallisiert, gleichfalls bei 148°. Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Bzl. gereinigte *l-Cinnamoyltriphenylmethan* (IV.) schm. bei 159—160° (korr.); ll. in Bzl., Chlf., Ä.; schwerer l. in A.; swl. in PAe. — Das Gemisch der beiden Cinnamoylverbb. schm. bei 113—120°. — Da sich die Ggw. einer doppelten Bindung mittels Br oder J nicht für beide Isomeren mit Sicherheit nachweisen ließ, so stützt sich die Annahme für deren Konstitution auf die analoge Rk. mit Benzaldehyd. Eine Addition der Mg-Verb. an die Doppelbindung erscheint hier unwahrscheinlich.

Beim Zusatz von Benzylchlorid zur α-Mg-Verb. tritt erst nach einiger Zeit schwache Rk. ein, und es lassen sich dann geringe Mengen von as. Tetraphenyläthan isolieren. — Fügt man zur β-Mg-Verb. Benzylchlorid, so erfolgt sofort stürmisches Aufsieden; man erhitzt noch 1 Stde., zers. mit verd. HCl u. erhält neben Triphenylmethan und wenig Triphenylmethylperoxyd *as. Tetraphenyläthan*, $C_{26}H_{22}$; Krystalle aus A.; F. 140—142° (korr.). Die Substanz ist identisch mit dem von Henriot u. St. Pierre durch Einw. von Benzylchlorid auf die K-Verb. des Triphenylmethans erhaltenen KW-stoff. — Aus Toluol, CCl_4 und $AlCl_3$ in CS_2 erhält man *Tritolylchlormethan*, Krystalle (noch durch geringe Mengen Al-Verbb. verunreinigt); F. 184—185° (korr.), unter Aufschäumen u. Abspaltung von HCl. Erhitzt man 1 Stde. lang auf 180°, dann auf 250°, bis die HCl-Entw. aufhört, löst in Bzl. und fällt mit Lg., so gewinnt man ein fast farbloses, lockeres Pulver, F. zwischen 225 u. 235°; zers. sich beim Erhitzen unter Verkohlung; nicht flüchtig. Der KW-stoff stellt vielleicht *Ditolylentolylmethan*, $C_{22}H_{20}$, dar. — *Mg-Verb. des Tritolylchlormethans*, gelbes, unschmelzbares Pulver, das an der Luft farblos wird; liefert mit CO_2 keine Tritolylessigsäure; ließ sich nicht umlagern. Benzaldehyd scheint stets dasselbe Prod., einen amorphen *KW-stoff* $C_{20}H_{16}$, zu liefern. Derselbe schmilzt, durch Fällen aus Ä. mit A. gereinigt, bei 195—200°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 430—37. 8/2. [14/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn.) Jost.

Julius Schmidlin u. **Herbert H. Hodgson**, *Triphenylessigsäure und Tritolylessigsäure.* Infolge der geschwächten Bindung des Triphenylmethylesters (Werner) spalten die Triphenylessigsäure u. ihre Ester, sowie auch die Tritolylessigsäure beim Erhitzen auf 260° leicht CO_2 ab; besonders scharf ausgeprägt ist die lockere Bindung bei dem Chlorid der Triphenylessigsäure, das schon beim F. (120°) zerfällt unter Entw. von CO. — Wie beim Triphenylchlormethan wegen der schwachen Bindung des Cl mit dem Triphenylmethanrest noch Affinität übrig bleibt, die das Cl-Atom befähigt, Additionsverbb. einzugehen, so zeigt sich im Chlorid der Triphenylessigsäure, daß die sehr locker gebundene Carbonylgruppe die ihr verbliebene Restaffinität zu einer sehr festen Bindung des Cl-Atoms verwendet. — Einen ana-

logen Fall bietet das Chlorid der symm. Trinitrobenzoesäure, welches äußerst beständig ist, während der Eintritt von drei Nitrogruppen in das Mol. des Chlorbenzols eine große Beweglichkeit des Cl-Atoms bewirkt. Auch die Veresterung des Triphenylacetylchlorids verläuft ähnlich, wie es von V. MEYER am Chlorid der Trinitrobenzoesäure beobachtet wurde. Werden die Ester längere Zeit auf den Kp. erhitzt, so zerfallen sie:

$$(C_6H_5)_3C\cdots CO_2\cdot C_2H_5 = CO_2 + (C_6H_5)_2CH + C_2H_4.$$

Ester u. Amid zeigen die gleichen auffallenden Stabilitätsverhältnisse wie das Säurechlorid; Amino- u. Methoxygruppe sind sehr fest gebunden.

Die *Triphenylessigsäure* ist eine sehr schwache S., deren Salze leicht hydrolytisch gespalten werden, so daß es eines großen Überschusses von Alkali bedarf um relativ wenig S. in Lsg. zu halten. Das Na-Salz, durch Erwärmen von S. mit 10%ig. NaOH hergestellt, läßt sich aus wenig h. W. umkrystallisieren; die Lsg. reagiert stark alkalisch; aus derselben wird das wl. Salz durch NaOH gefällt; beim Verd. erhält man einen Nd. von Triphenylessigsäure. — *Triphenylacetylchlorid*, $(C_6H_5)_3C\cdot COCl$, wird dargestellt durch Kochen von fein pulverisierter, gut getrockneter Triphenylessigsäure mit Acetylchlorid u. PCl_5. Farblose, große Prismen aus nicht zu konz. Lsg. in h. Bzl.; Nadeln aus konz. Bzl.-Lsg.; F. 128° unter Entw. von CO; ll. in Bzl. u. Acetylchlorid; zl. in A. u. Ä.; unl. in PAe. u. Lg.; wl. in konz. H_2SO_4 mit citronengelber Farbe. Die Lsg. von Triphenylessigsäure in H_2SO_4 ist ebenso gefärbt; beim Erwärmen dieser Lsg. spaltet die S. CO ab; es bildet sich wahrscheinlich ein gemischtes Anhydrid der H_2SO_4 u. der Triphenylessigsäure, das sich dann analog dem Säurechlorid zers. Erhitzt man letzteres auf 120° u. steigert zur Vervollständigung der CO-Abspaltung auf 150°, so besteht der Rückstand aus einem Gemisch von Triphenylchlormethan und Säurechlorid; die Trennung beider kann man erst bewerkstelligen, wenn ersteres durch Einw. feuchter Luft in Triphenylcarbinol verwandelt wurde. — Das Triphenylessigsäurechlorid ist indifferent an feuchter Luft und bleibt geruchlos, während Triphenyl- u. Tritolylchlormethan in Carbinole umgewandelt werden; man kann es bei kurzem Erhitzen aus A. umkrystallisieren; bei 2-stdg. Behandeln mit h. 10%iger KOH wird es nur zum Teil verändert.

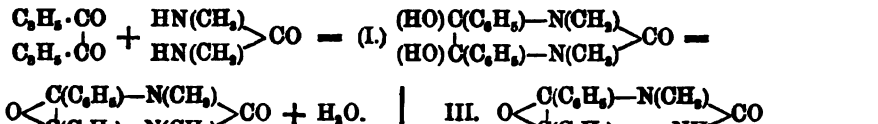
Die Ester der Triphenylessigsäure sind sehr schwer verseifbar; bei kurzem Erhitzen mit verd. alkohol. KOH liefert der Äthylester gar keine Triphenylessigsäure; selbst bei 5-std. Erhitzen mit konz. wss. KOH ist die Verseifung noch nicht vollständig. — *Methylester der Triphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_3C\cdot COOCH_3$, durch 8-stündig. Kochen der Lsg. des Säurechlorids in Methylalkohol; dünne, lange Blättchen; F. (aus Bzl. umkrystallisiert) 186° (korr.); zwl. in Methylalkohol; etwas leichter l. in Bzl. Der Ester ist bei raschem Destillieren fast unzers. flüchtig; erst bei längerem Erhitzen auf den Kp. tritt CO_2-Abspaltung ein. — *Äthylester*, $(C_6H_5)_3C\cdot COOC_2H_5$; Darst. analog dem Methylester; Nädelchen und 6-seitige Blättchen. Beide Modifikationen schm. bei 120—121° (korr.); in A. u. Bzl. leichter l. als der Methylester. Läßt sich fast ohne Zers. destillieren; erhitzt man jedoch 20 Min. lang auf den Kp., so findet Abspaltung von CO_2 u. Äthylen statt, u. man erhält nach erfolgter Dest. Triphenylmethan. — In gleicher Weise gewinnt man den *Isoamylester der Triphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_3C\cdot COO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$; feine verfilzte Nadeln; F. (aus Bzl. umkrystallisiert) 78,5—79,5° (korr.); ist leichter l. in Bzl., A. und Ä. als der Äthylester. — Durch 4-stdg. Erhitzen von Triphenylacetylchlorid mit Phenol im Wasserbade entsteht der *Phenylester der Triphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_3C\cdot COO\cdot C_6H_5$; feine harte Krystalle aus Bzl.; F. 124,5—125° (korr.). Auch hier gelangt man nicht durch glatte CO_2-Abspaltung zum Tetraphenylmethan; der Ester zers. sich vollständig beim Destillieren, indem die Hauptmenge verkohlt. — *Triphenylacet-*

amid, $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH_2$, entstanden durch 1-stdg. Einleiten von trockenem NH_3-Gas in die erwärmte Bzl.-Lsg. von Triphenylacetylchlorid, krystallisiert aus Toluol; F. 246—247° (korr.) unter schwacher Gasentw.; swl. in A. u. Ä.; zwl. in Bzl. und Toluol. Die Substanz ist identisch mit dem von E. u. O. FISCHER aus Triphenylacetonitril durch Kochen mit alkoh. KOH erhaltenen Prod. Für diesen schwer von anhaftendem Nitril zu befreienden Körper war 210° als F. angegeben. — Bei 3-std. Erhitzen mit Anilin liefer das Chlorid *Triphenylacetanilid*, $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; farblose, glänzende Krystalle aus Eg.; F. 173,5—174,5° (korr.); unl. in W., A., Ä. u. k. Bzl.; wl. in h. Bzl.; leichter l. in h. Eg. — Durch Einw. von CO_2 auf die Magnesiumverbindung des p-Tritolylchlormethans erhält man unter bestimmten Bedingungen die *p-Tritolylessigsäure*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot COOH$; farblose, zu Aggregaten verwachsene Prismen aus Eg.; F. 226—228° (korr.); erst beim Erhitzen über 250° beginnt sichtbare Abspaltung von CO_2. Die Tritolylessigsäure ist der Triphenylessigsäure ganz analog; sie ist wl. in A., PAe. u. Lg.; leichter l. in Bzl. u. Chlf.; sl. in h. Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 438—47. 8/2. [7/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polyt.) JOST.

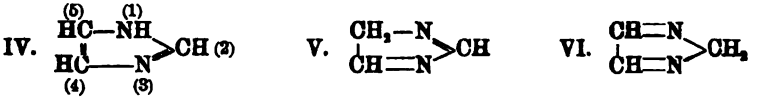
Julius Schmidlin u. **Robert von Escher**, *Hexahydrotriphenylcarbinol*. HELL u. SCHAAL beschreiben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4162; C. **1907**. II. 1843) das (nicht analysierte) Diphenylcyclohexylcarbinol als Öl; mit Rücksicht hierauf teilen Vff. ihre eigenen Versuchsergebnisse mit. — Die erforderliche *Hexahydrobenzoesäure* wird bereitet nach ZELINSKY aus Cyclohexylmagnesiumbromid u. CO_2. — Man gewinnt das *Hexahydrotriphenylcarbinol*, $C_6H_{11} \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, durch 3-std. Erwärmen von Phenylmagnesiumjodid u. Hexahydrobenzoesäureäthylester in Ä. u. Zers. mit verd. HCl. Das nach dem Verdampfen des Ä. auch von HELL und SCHAAL erhaltene, nicht krystallisierbare Öl ist ein Gemisch von Hexahydrotriphenylcarbinol mit Biphenyl, welches den gleichen F. besitzt. Zur Trennung bläst man 3 Stdn. lang Wasserdampf hindurch, wodurch das Biphenyl abgetrieben wird. Das zurückbleibende Carbinol bildet farblose, spießige Krystalle aus PAe., F. 71—72° (korr.); sll. in Bzl., Ä. Chlf.; zll. in PAe., Lg., A. Das Hexahydrotriphenylcarbinol unterscheidet sich vom Triphenylcarbinol durch den viel niedrigeren F. und dementsprechend größere Löslichkeit; es gleicht aber darin dem Triphenylcarbinol, daß es sich in kons. H_2SO_4 ebenfalls mit gelber Farbe löst, also, nach der Bezeichnungsweise von BAEYER, Halochromie zeigt.

p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)C_6H_{11}$, entsteht, wenn man Bromcyclohexan in Ä. mit Mg u. etwas Jod in Rk. bringt, p-Dimethylaminobenzaldehyd in Ä. hinzufügt und mit verd. HCl zers. Die Substanz bildet kleine, farblose Krystalle aus PAe., F. 86—87° (korr.); sll. in Bzl., Ä., Chlf.; zll. in w. PAe. u. A. — Mit dem MICHLERschen Keton reagiert das Cyclohexylmagnesiumbromid sowohl in der Kälte, wie auch beim Erwärmen unter B. eines tiefblau gefärbten Additionsprod., aus dem man nach dem Zers. mit Säure das unveränderte Keton zurückerhält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 447—50. 8/2. [7/1.] Zürich. Lab. d. Schweiz. Polyt. u. Privatlab. v. Dr. PEITZSCH.) JOST.

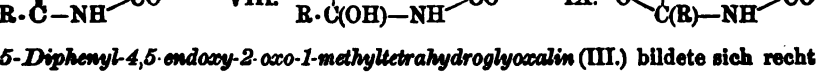
Heinrich Biltz, *Über die Einwirkung der Methylharnstoffe auf Bensil*. Die B. der *Acetylendiureine* (S. 373) aus *o-Diketonen* und **2** Mol. *Harnstoff*, *Monoalkyl-* oder *Dialkylharnstoff* ist keine allgemeine Rk., vielmehr liefert z. B. das *Bensil*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit nur 1 Mol. *Monomethylharnstoff* unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O ein Glyoxalinderivat von neuem Typus, dessen Konstitution durch die analog verlaufende *Kondensation von Bensil mit symm. Dimethylharnstoff* aufgeklärt wurde. Hierbei entsteht zunächst ein Glykol, das sich alsbald zu einem Alkylenoxyd anhydrisiert:



Das gleiche Glykol ergab sich, als das *N,N-Dimethyldiphenylglyoxalon* (S. 372) in wss. Aceton mit $KMnO_4$ oxydiert wurde; die Umwandlung in das Alkylenoxyd gelang durch Kochen mit Acetanhydrid oder Erhitzen auf 180°. — Dem Prod. aus *Benzil* und Monomethylharnstoff muß demnach Formel III. zukommen. — Bezüglich der *Nomenklatur* macht Vf. in Gemeinschaft mit P. JAKOBSON folgende Vorschläge: Die Muttersubstanz der ganzen Reihe wird als *Glyoxalin* bezeichnet, da der Name *Imidazol* nur auf den Typus IV., nicht aber auch auf die durch Verschiebung der



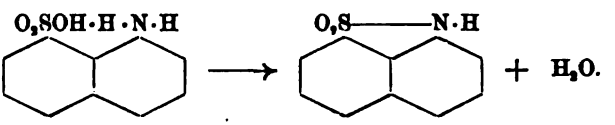
Doppelbindungen konstruierbaren Nebenformen V. und VI. paßt; als *Glyoxalone* oder rationell *2-Oxo-2,3-dihydroglyoxaline* sind dann die Verbb. VII., als *4,5-Dioxy-4,5-dihydroglyoxalone* oder *2-Oxo-4,5-dioxy-2,3,4,5-tetrahydroglyoxaline* die Verbb. VIII., u. als *2-Oxo-4,5-endoxy-2,3,4,5-tetrahydroglyoxaline* oder *Glyoxalon-4,5-oxyde* die Verbb. IX. zu benennen.



4,5-Diphenyl-4,5-endoxy-2-oxo-1-methyltetrahydroglyoxalin (III.) bildete sich recht glatt beim Erhitzen von Benzil mit Monomethylharnstoff auf 145°; rhombische Blättchen aus A. oder Eg.; F. 216—217° (k. Th.); Löslichkeit in sd. A. ca. 1,7; auch in sd. Eg., Aceton, Bzl. l.; wl. in Lg., unl. in W., Ä.; wird von Zink in sd. Eg. oder Na + A. nicht reduziert u. bleibt auch beim Erhitzen mit HJ auf 150° im wesentlichen unverändert; Oxydationsmittel greifen ebenfalls nur wenig an; ein Oxim oder Phenylhydrazon war nicht zu erhalten. Dagegen entstand beim 2-stdg. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat ein *Monoacetylderivat*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$; kleine Rhomben aus A. oder Eg.; F. 172°; ll. in Ä., A., Eg., Bzl., Chlf., wl. in Lg.; wird von sd., alkoh. Kalium leicht unter Rückbildung des Oxyds verseift. — Gemische von Benzil und symm. Dimethylharnstoff entwickeln von 130° ab Wasserdampf u. sind bei 205° vollständig in *4,5-Diphenyl-4,5-endoxy-2-oxo-1,3-dimethyltetrahydroglyoxalin* (II.) verwandelt. Tafeln aus A.; F. 197—198°; Löslichkeit in A. etwa 5; sehr l. in Eg., Bzl., Essigester; kaum l. in Ä., Lg. — Die Oxydation des *N,N-Diethyldiphenylglyoxalons* wurde in eisgekühltem, wss. Aceton unter stetem Durchleiten durch langsames Eintragen von $KMnO_4$ bewirkt u. gab, neben in A. leichter *Dibenzoyldimethylharnstoff* u. wenig unverändertem Ausgangsmaterial, das *4,5-Diphenyl-4,5-dioxy-1,3-dimethyl-2-oxotetrahydroglyoxalin* (I.); flache, rechteckige, langgestreckte Täfelchen aus A.; F. 205°; sll. in Eg.; Löslichkeit in h. A. etwa 1,9; wl. in k. A., Ä., Lg.; geht fast quantitativ in das Glyoxalon II. über, wenn man mit Acetanhydrid etwa 1 Stde. kocht oder für sich auf 180° erhitzt (hierbei erhält man gleichzeitig etwas Benzil). — *Unsymm. Dimethylharnstoff* wirkt auf Benzil analog wie auf Benzoin ein: unter Absprengung der Methylgruppen treten die gleichen Prodd. auf wie bei Anwendung von gewöhnlichem Harnstoff; beim Auskochen des Rückstandes ging etwas *Benzilam* in Lsg., und das Ungelöste erwies sich als *Diphenylacetylendiurein*. — Verss., aus Benzil u. Harnstoff ein dem oben be-

schriebenen entsprechendes Oxyd zu erhalten, schlugen fehl; auch die Oxydation des Diphenylglyoxalons mit $KMnO_4$ ergab im wesentlichen nur *Dibenzoylharnstoff*. Daß sich neben diesem jedoch das erwartete 4,5-Glykol gebildet hatte, folgt — wie später ausführlicher gezeigt werden soll — aus dem gleichzeitigen Vorhandensein eines durch H_2O-Abspaltung zwischen einer OH-Gruppe und dem benachbarten Imidwasserstoffatom entstandenen, zu einer isomeren Reihe gehörenden Glyoxalons. — Der abnorme Verlauf dieser Dehydratation dürfte eine stereochemische Ursache haben: Ist auch nur eines der beiden H-Atome in den Imidresten durch Methyl ersetzt, so nähern sich die beiden OH-Gruppen der Glykole so weit, daß die Wasserabspaltung nunmehr hier erfolgt. — Über den analogen *sterischen Einfluß der Methylgruppen* auf die Acetylierung und Nitrierung der Acetylendiureine vgl. S. 372. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 167—73. 8/2. 1908. [19/12. 1907.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

Frederic Dannerth, *Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1,8-Naphthylaminsulfosäure.* Zur Verhütung der Sulfurierung im Kern bei der *Herstellung von Naphthsultam* empfiehlt Vf. die Anwendung von Phosphoroxychlorid. *1,8-Naphthsultam*, $C_{10}H_7O_2NS$. 261 g 1,8-naphthylaminsulfosaures K werden mit der 3-fachen Menge $POCl_3$ bei 130° im Ölbade am Rückflußkühler 3 Stunden erhitzt. In die abgekühlte Flasche werden Eisstückchen gebracht, das Reaktionsprod. abfiltriert und gut mit W. ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren des feuchten Prod. aus W. oder der getrockneten Verb. aus Bzl. unter Zusatz von Tierkohle wird reine Verb. erhalten. Ausbeute 60%. 2—3 cm lange Nadeln, F. 177—178°, l. in h. W., Ä., w. Bzl., Chlf., Eg. und A. Die Legg. zeigen grüne Fluorescenz. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:

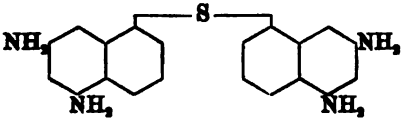


Durch Kalischmelze entsteht bei niederer Temperatur *1,8-Aminonaphthol*, bei höherer Temperatur *1,8-Dihydroxynaphthalin*. — *1,8-Naphthsultam*, $Na \cdot C_{10}H_6O_2NSNa$. Prächtige, gelbe Krystalle. Durch Versetzen der alkoh. Naphthsultamlsg. mit verd. NaOH-Lauge. Mit alkal. Erden bildet Naphthsultam swl. Ndd., die durch verd. HCl zers. werden. $K_2Cr_2O_7$ gibt mit Naphthsultam in essigsaurer Lsg. dunkelblauen Nd., $FeCl_3$ mit alkoh. Sultamlsg. dunkelblauen Nd. Durch Erwärmen von 4,1 g Naphthsultam in HCl-saurem A. mit 2,35 g Amylnitrit entsteht roter, krystallinischer Körper. Beim Kuppeln des Na-Salzes des Naphthsultams mit Diazoverbb. entstehen Farbstoffe. — *ω-Methylnaphthsultam*, $C_{11}H_9O_2NS$. 2 g Naphthsultam werden mit 4 g Methyljodid und 0,4 g Na im Einschlußrohr bei 100° 4 Stunden erhitzt. Aus Methylalkohol Lamellen, F. 125°. Die alkoholische Lsg. zeigt grüne Fluorescenz. — *Äthylnaphthsultam*, $C_{12}H_{11}O_2NS$. Darst. analog der Methylverb. F. 85°. — *1-Methylnaphthylamin-8-sulfosäure*, $C_{11}H_{11}O_3NS$. Durch Verseifung von *Methylnaphthsultam* mit KOH. — *Dibromnaphthsultam*, $C_{10}H_5O_2NS \cdot Br_2$. Durch Einw. von Br auf Naphthsultam in essigsaurer Lsg. Weiße Verb. aus Chlf., F. 239°. — *Mononitronaphthsultam*, $C_{10}H_6O_4N_2S$. Durch Einw. von verd. HNO_3 auf Naphthsultam. Aus Eg. + Aceton gelbe Krystalle, F. 253°. — *2,4-Dinitronaphthsultam*, $C_{10}H_5O_6N_3S$. Durch Einw. von überschüssiger HNO_3 auf Naphthsultam. Aus A. prächtige, sechseckige Prismen, F. 259°. — *2,4-Diaminonaphthsultam*, $C_{10}H_{11}O_2N_3S \cdot 2HCl$. Durch Erhitzen von Zinnchlorid, konz. HCl mit Dinitronaphthsultam. Gelbe, feine Nadeln aus A. Die freie Base ist zersetzlich. Die Salze sind wohlkrystallisiert, l. in W., swl. in verd. HCl. Fe_2Cl_6 gibt weinrote Färbung. Beim Kochen der HCl-

Diaminlsg. trübt sich die Fl. und scheidet in der Kälte prachtvolle schwarze, in W. unl. Krystalle aus. — $C_{10}H_9O_2N_2S \cdot HCl$. Tiefgelbe Krystalle aus W. Durch Lösen des Diaminhydrochlorids in wenig W. — *2,4-Diacetyldiaminonaphthsultam.* Grüngelber Körper. Kleine Nadeln aus Nitrobenzol, F. 290°. — *Isonaphthsultam*, $C_{10}H_7O_2NS$. Durch Erhitzen von Naphthsultam mit siedendem Essigsäureanhydrid (¾ Stdn.) am Steigrohr. Rhombische Krystalle aus A., F. 188°, l. in Chlf., Essigsäure und Bzl. — *Isonaphthsultam-Na.* Durch Kochen mit 50%ig. NaOH-Lauge. Gelbe Verb. $C_{10}H_6O_2NSCl$. Durch Einw. von gasförmiger HCl auf eine Lsg. von Isonaphthsultam in trocknem CH_3OH. Krystalle aus A., F. 200—201°. Eine Cl-Verb. vom gleichen F. wird erhalten durch Einw. von Cl auf eine eiskalte Isonaphthsultamlsg. (30 Minuten). Phosphorpentachlorid reagiert mit Isonaphthsultam bei 188° unter B. krystallisierender Verbb. — *Monobromisonaphthsultam*, $C_{10}H_6O_3NSBr$. Durch Zusatz von Br zu einer Chloroformlsg. von Isonaphthsultam. Weiße Krystalle aus Essigsäure, F. 162°. — *Mononitroisonaphthsultam*, $C_{10}H_6O_4N_2S$. Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,4) auf Isonaphthsultam. Gelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 212°. — *2,4-Dinitroisonaphthsultam*, $C_{10}H_5O_6N_3S$. Durch Einw. von rauchender HNO_3 auf Isonaphthsultam. Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 256°.

2,4-Dinitronaphthalin-8-sulfosäure, $C_{10}H_6O_7N_2S$. Durch Erhitzen von Isonaphthsultam mit überschüssiger rauchender HNO_3. Beim Neutralisieren der abgekühlten Lsg. mit konz. KOH-Lsg. scheiden sich die Krystalle ab, l. in W. Bei 300° explodiert die Verb. Aus h. W. umkrystallisiert bis 2 cm lange Nadeln. Dieselbe Sulfosäure wird erhalten durch Behandeln des normalen Naphthsultams und der Naphthsultam-2,4-disulfosäure mit heißer rauchender HNO_3.

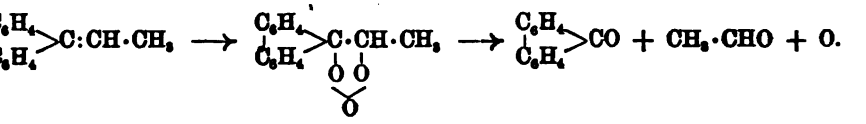
2,4-Diaminonaphthalin-8-sulfosäure. Durch Reduktion der 2,4-Dinitronaphthalin-8-sulfosäure mit Zinnchlorür und konz. HCl. Beim Kochen des Hydrochlorids der 2,4-Diaminonaphthalin-8-sulfosäure mit W. werden nach dem Abkühlen schöne schwarze Nadeln erhalten, ohne F. Durch Oxydation mit PbO_2 entsteht ein Farbstoff, der Wolle in saurer Lsg. violett färbt. Durch energische Reduktion mit Zinnchlorür und sd. HCl entsteht aus der 2,4-Dinitronaphthalin-8-sulfosäure unter Freiwerden von H_2S ein von der oben beschriebenen Diaminoverb. verschiedener Körper. Vf. nimmt an, daß die Sulfosäuregruppe zu einem Mercaptan reduziert ist, und unter Ausscheidung von H_2S ein Körper der nebenstehenden Zus. entsteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1319—28. Sept. [2/7.] 1907. Germantown, Philadelphia.) BRAHM.



Daufresne, *Untersuchungen in der Fluorenreihe; spontane Bildung eines Ozonids.* Der Plan der vorliegenden Arbeit war, an das Diphenylenäthylen u. seine Homologen JOH anzulagern und die entstehenden Jodhydrine der TIFFENEAUschen Umlagerung zu unterwerfen, um auf diese Weise zu Phenanthronen zu gelangen. Die Ausführung des Planes scheiterte jedoch an der Schwierigkeit, genügende Mengen von Diphenylenäthylen zu erhalten, und an der geringen Beständigkeit des Diphenylenpropylenjodhydrins. Im Laufe der Arbeit machte Vf. die Beobachtung, daß das Diphenylenpropylen leicht eine Autooxydation unter B. eines festen Ozonids erleidet, u. daß bei der Einw. von HCl auf das Diphenylenmethylcarbinol an Stelle des erwarteten Chlorids ein mit dem genannten Alkohol isomerer Körper entsteht. — *Methylfluorenol* (*Diphenylenmethylcarbinol*), $C_{14}H_{12}O$, aus CH_3MgJ u. Fluorenon in Ggw. von Ä., Krystalle aus sd. Bzl., F. 173°. Erhitzt man den Körper eine gewisse Zeit auf eine unter dem F. liegende Temperatur, so verwandelt er sich in eine weiße, in den organischen Lösungsmitteln unl. Substanz, die unscharf u. unter

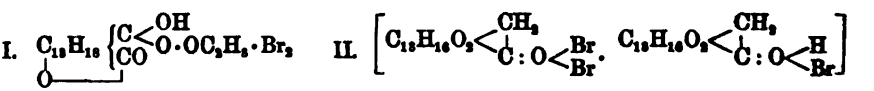
Zers. bei 330° schm. und wahrscheinlich den korrespondierenden Äther $(C_{14}H_{11})_2O$ vorstellt. Das Methylfluorenol läßt sich daher selbst im Vakuum nicht destillieren und liefert bei der Einw. wasserentziehender Mittel stets den erwähnten amorphen Körper. Leitet man in eine stark abgekühlte, äth. Lsg. von Methylfluorenol HCl-Gas bis zur Sättigung ein, so erhält man einen aus Ä. in großen Prismen vom F. 85—86° krystallisierenden Körper, welcher mit dem Methylfluorenol isomer ist, aber weder durch Erhitzen auf seinen F., noch durch Auflösen in Eg. zers. wird. Dieser Körper enthält keine Alkohol-, Phenol-, Keton- oder Aldehydgruppe.

Äthylfluorenol (*Diphenylenäthylcarbinol*), aus C_2H_5MgBr und Fluorenon in Ggw. von Ä., rote Krystalle aus PAe., F. 101°. Beim Sättigen der äth. Lsg. des Äthylfluorenols mit HCl-Gas oder bei Versetzen der Eg.-Lsg. dieses Carbinols mit rauchender HCl erhält man den korrespondierenden Äthylen-KW-stoff, das *Diphenylenpropylen*, Krystalle aus absol. A., F. 104°; *Dibromid*, F. 94°. Dieses Diphenylenpropylen oxydiert sich an der Luft rasch unter Entw. von Aldehyd und intermediärer B. eines festen *Ozonids*. Behandelt man die gelb u. pastenförmig gewordene M. mit A., so hinterbleibt ein weißer, amorpher, unl. Körper, welcher bei 160° explodiert u. alle Eigenschaften eines Ozonids zeigt. Der Mechanismus der spontanen Oxydation des Diphenylenpropylens dürfte folgender sein:



Das durch Einw. von rauchender HCl erhaltene Diphenylenpropylen oxydiert sich wesentlich langsamer, als das durch Einw. von HCl-Gas gewonnene Prod. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1233—38. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

E. Wedekind, *Über die Bromierung des Santonins.* (*Studien in der Santoninreihe.* 10. Mitteilung; Forts. von Arch. der Pharm. **244**. 623; C. **1907**. I. 636.) Die Abhandlung von KLEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 939; C. **1907**. I. 1234) hat Vf. veranlaßt, die *Bromierung des Santonins* von neuem zu studieren u. hierdurch die vorhandenen Widersprüche aufzuklären, sowie die zum Teil unvollständigen Angaben KLEINS zu ergänzen, bezw. zu berichtigen. Hierbei zeigte es sich, daß das *„Santoninacetatdibromid"*, dem KLEIN die Formel I. gab, in Wirklichkeit ein *Santonindibromid* ist. Diese sehr unbeständige, farblose Substanz bildet sich allerdings nur dann, wenn man, wie dies auch KLEIN getan hat, eine 5—10% W. enthaltende Essigsäure bei der Bromierung benutzt, während man mit wasserfreiem Eg. das von WEDEKIND u. KOCH beschriebene rote *Hydroperbromid* gewinnt. Das Dibromid ist ein Oxoniumsalz, denn es läßt sich in frischem Zustande mittels Alkalilauge wieder in Santonin zurückverwandeln; bringt man es mit äquimolaren Mengen Santonin und HBr in Chlf. oder Eg. zusammen, so tritt die rote Färbung des Hydroperbromids auf, welches nunmehr als ein Oxoniumdoppelsalz der Formel II.



erscheint. — Bei der Einw. von Anilin auf das Dibromid entsteht ein *Monobromsantonin*, $C_{15}H_{17}O_3Br$, dessen F. von KLEIN jedoch wesentlich zu niedrig angegeben worden ist. Diese Bromverb. dreht erheblich stärker links als das entsprechende Monochlorderivat; dies deutet darauf hin, daß die Bromverb. eine neue Doppelbindung enthält, womit auch im Einklang steht, daß sie $KMnO_4$ weit rascher ent-

färbt als Santonin und Chlorsantonin. Vor Eintritt der HBr-Abspaltung müssen deshalb beide Bromatome vom Sauerstoff an Kohlenstoffatome gewandert sein — eine Annahme, die an Beobachtungen eine Stütze findet, welche inzwischen am *Santonindichlorid* gemacht wurden und demnächst publiziert werden sollen. Das durch HCl-Abspaltung aus diesem Dichlorid resultierende *Monochlorsantonin* ist verschieden von dem direkt darstellbaren u. zeigt ebenfalls ein relativ hohes Drehungsvermögen. Im Bromsantonin ist das Halogen weit fester gebunden als im Chlorderivat; Verss., ersteres direkt durch Einw. von Bromwasser auf das Alkaloid zu erhalten, schlugen fehl, bezw. lieferten ein bereits gegen 100° schm. Prod., das nur 14% Brom enthielt. — Den Vorwurf KLEINS, er habe bei der Diskussion der *Santoninkonstitution* einseitig die italienische Auffassung bevorzugt, weist Vf. mit dem Hinweis darauf zurück, daß die KLEINsche Formel, bei welcher die Ketogruppe in den Lactonring verlegt ist, schon längst durch die Arbeiten der italienischen Chemiker widerlegt erscheint (vergl. die Literaturzusammenstellungen bei: WEDEKIND, Die Santoningruppe, AHRENSsche Samml., Bd. VIII (1903), sowie FRANCESCONI, Santonina e suoi Derivati (Rom, 1904). — Zur *Darstellung des Santonindibromids*, $C_{15}H_{18}O_3Br_2$, löst man Santonin in 90%ig. Essigsäure u. gießt die klare, das Hydroperbromid enthaltende Fl. nach 5-stdg. Stehen in verd. A. ein; beim Aussalzen mit Kochsalz fällt dann eine harzige M. aus, die sich bei vorsichtigem Umlösen aus w. A. in ein krystallinisches, sich gegen 103° zers. Pulver verwandelt. Letzteres gibt in trocknem Zustande leicht Brom ab, ist aber in wss. A. relativ gut haltbar; löst man es in A., erhitzt einige Zeit mit NaOH u. säuert in der Kälte mit H_2SO_4 an, so gewinnt man, neben sehr geringen Mengen eines bromhaltigen Prod., die bei 172° schm. Blättchen des *Santonins*. — Eine Eg.-Lsg. des Dibromids färbt sich auf Zusatz der berechneten Mengen Santonin und HBr intensiv rot, zersetzt sich dann aber (namentlich, wenn HBr-Gas angewendet worden war) rasch unter Braunfärbung. — Das *Monobromsantonin* gewinnt man am raschesten in der Weise, daß man das noch harzige Dibromid in A. mit Anilin etwa 5 Min. kocht, dann das Solvens abdest. u. das Anilin mit verd. S. extrahiert; nach mehrfachem Umlösen aus A. bilden sich schließlich ganz farblose Blättchen, die sich, abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 212—215° zers.; $[\alpha]_D$ in 96%ig. A. = —136,95°; spaltet auch bei Ggw. von Diäthylamin beim Kochen mit alkoh. Kali kein KBr ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 359—66. 8/2. 1908. [Dez. 1907.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ernst Edw. Sundwik, *Über das Psyllawachs.* 4. Mitteilung. (vgl. C. **1907**. II. 1853) *Die Psyllasäure und einige ihrer Salze.* Die *Psyllasäure* ist eine sehr schwache S. Sie ist fast unl. in k. W., A., leichter l. in Ä.; l. in h. A., Ä., Chlf., Bzl. Zur Darst. der Alkalisalze wird die alkal. Lsg. derselben zur alkoh. Alkalilsg. h. zugesetzt; das Salz scheidet sich hierbei oder nach Zusatz von W. aus. — Ba- und Ag-Salz wird so dargestellt, daß die h. alkoh. Lsg. der S. zu einer mit wenig W. und möglichst viel h. A. bereiteten Bariumchlorid-, bezw. Silbernitratlsg. unter Umrühren zugegossen wird. Das Ag-Salz ist mikrokrystallinisch. — Entgegen seiner früheren Angabe fand Vf., daß Psyllawachs durch alkoh. KOH verseift wird, wenn auch weniger vollständig und langsamer als bei der Behandlung mit HBr. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 255—57. 28/1. 1908. [7/12. 1907.] Helsingfors. Phys.-chem. Inst.) RONA.

A. Michaelis, *I. Untersuchungen über 3-Pyrazolone.* (Dritte Abhandlung.) (Fortsetzung von LIEBIGs Ann. **350**. 287; C. **1907**. I. 734.) Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Phenylmethyl-3 pyrazolone, die im Phenyl ein elektronegatives Radikal enthalten. Solche Verbb. entstehen aus Brom- oder

Nitroacetylphenylhydrazin. Das *p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon* liefert Nitrosoverb., Azobenzolverb. und eine sehr beständige 4-Aminoverb. mit zahlreichen Derivaten. — *m-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolon* lieferte dagegen alle diese Körper nicht. Stark elektronegative Radikale in 1-Stellung verhindern also die Entstehung derartiger Verbb. aus den 3-Pyrazolonen. Außerdem wurde das *1,5-Diphenyl-3-pyrazolon* näher untersucht. Auch dieses liefert keine Nitroso- oder Azobenzolverb.

Über 1-p-Brom- und 1-m-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolone (bearbeitet von A. Stiegler). *Acetyl-p-bromphenylhydrazin.* Durch Kochen von p-Bromphenylhydrazin mit der doppelten Menge Eg. Krystalle aus W. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon* (I.). Aus 50 g Acetyl-p-bromphenylhydrazin, 30 g Acetessigester und 70 g PCl_5 unter Kühlung. Weiße Krystalle aus A. F. 227°; ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä. und PAe., l. in SS. und Alkalien. — $C_{10}H_9BrN_2O$, HCl. Weiße Nadeln. F. 200°; ll. in A. Wird durch W. gespalten. — Na-Salz (II.). Krystalle aus A.; ll. in W. und h. A. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-benzolsulfopyrazolon* (III.). Aus der alkal. Lsg. der vorstehenden Verb. beim Schütteln mit

I. $CO{-}NH{-}N{\cdot}C_6H_4Br$; $CH{=}C{\cdot}CH_3$

II. $C(ONa){=}N{-}N{\cdot}C_6H_4Br$; $CH{=}C{\cdot}CH_3$

III. $C_6H_5SO_2OC{=}N{-}N{\cdot}C_6H_4Br$; $CH{=}C{\cdot}CH_3$

Benzolsulfochlorid. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 96°. — *Benzoylverb.*, $C_{10}H_9{\cdot}BrN_2O{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5$. Weiße Nadeln. F. 86°. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-benzyliden-3-pyrazolon* (IV.). Aus dem Pyrazolon u. etwas mehr als der äquivalenten Menge Benzaldehyd bei 160°. Weißes Pulver aus A. F. 273°; wl. in Eg. und h. A., unl. in Bzl., Ä., Chlf. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-azobenzol-3-pyrazolon* (V.). Aus der

IV. $C_6H_5{\cdot}C\left(-C(CO{-}NH{-}N{\cdot}C_6H_4Br){=}C{\cdot}CH_3\right)_2$

V. $C_6H_5{\cdot}N{:}N{\cdot}C(CO{-}NH{-}N{\cdot}C_6H_4Br){=}C{\cdot}CH_3$

alkal. Lsg. des Pyrazolons mit der äquivalenten Menge wss. Benzoldiazoniumchloridlsg. Rote Prismen aus A. F. 219°. — *1-p-Bromphenyl-4-chlor-5-methyl-3-pyrazolon* (VI.). Aus dem Pyrazolon mit $1^1/_2$ Mol PCl_5 im Rohr bei 150°. Weiße Krystalle aus A. F. 220°. — *1-p-Bromphenyl-4-brom-5-methyl-3-pyrazolon*, $C_{10}H_8Br_2{\cdot}N_2O$ (analog VI.). Aus dem Pyrazolon in Eg. mit der berechneten Menge Brom. Farblose Krystalle aus h. A. F. 231°; wl. in A. und Chlf. — *1-p-Bromphenyl-4-jod-5-methyl-3-pyrazolon*, $C_{10}H_8BrJN_2O$ (analog VI.). Aus einer h. gesättigten, alkoh. Lsg. des Pyrazolons mit h. gesättigter $HgCl_2$-Lsg. und überschüssiger alkoh. Jodlsg. beim Kochen. Gelbe Blättchen. Zers. sich bei 207°; l. in A. und Ä., Alkalien und konz. SS.

1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-nitroso-3-pyrazolon (VII.). Durch Einleiten von N_2O_3 in eine abgekühlte Lsg. des 3-Pyrazolons in Eg. Grüne Nadeln aus Essigester. F. 185° (bei 180° Bräunung); ll. in A., Chlf., swl. in Eg., Ä., Lg., l. in SS. und Alkalien. — $C_{10}H_8Br(NO)N_2O$, HCl. Aus alkoh. Lsg. Gelbe Nädelchen. F. 210°. Beständig gegen k. W. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-nitro-3-pyrazolon*, $C_{10}H_8Br(NO_2){\cdot}N_2O$ (analog VIII.). Das Pyrazolon wird, in konz. HNO_3 gel., vorsichtig erwärmt und in W. gegossen. Weiße Nadeln aus A. F. 211,5°; zll. in Ä., Bzl., swl. in A., l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-amino-3-pyrazolon* (VIII.). Aus Nitroso- oder Nitropyrazolon durch Reduktion mit Zink und Essig-

VI. $CO{-}CH{-}N{\cdot}C_6H_4Br$; $ClC{=}C{\cdot}CH_3$

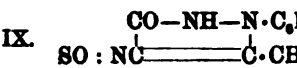
VII. $CO{-}NH{-}N{\cdot}CH_4Br$; $NO{\cdot}C{=}C{\cdot}CH_3$

VIII. $CO{-}NH{-}N{\cdot}C_6H_4Br$; $NH_2{\cdot}C{=}C{\cdot}CH_3$

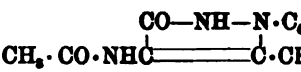
säure. Wird zunächst als Benzylidenverb. abgeschieden u. mit verd. HCl regene-

riert. Weiße Krystalle aus Chlf. F. 238°; l. in A., Ä., Chlf., wl. in Eg. und W. Reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte. Chlorkalklsg. gibt rotbraune Färbung. — $C_{10}H_8Br(NH_2)N_2O$, HCl. Weiße Krystalle aus Alkohol + Äther. F. 291°. — Pikrat, $C_{10}H_8Br(NH_2)N_2O$, $C_6H_3(NO_2)_3OH$. Braungelbe Nadeln aus A. F. 200°. — *Benylidenverb.*, $C_{10}H_8BrN_2ON : CH \cdot C_6H_5$. Weiße Krystalle aus Essigester. F. 249°. — *m-Nitrobenylidenverb.*, $C_{10}H_8BrN_2ON : CH \cdot C_6H_4NO_2$. Gelbe Krystalle. F. 274°. — *Anisylidenverb.*, $C_{10}H_8BrN_2ON : CH \cdot C_6H_4OCH_3$. Gelbliche Tafeln aus Essigester + Bzl. F. 303°. — *Kondensationsprod. mit Michlers Keton*, $C_{10}H_8BrN_2ON : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Weiße Blättchen aus h. A. F. 330°. — *Kondensationsprod. mit Acetessigester*, $C_{10}H_8BrN_2ON : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Weiße Nadeln aus A. F. 199°; wl. in A. und Ä. Wird durch Alkalien und SS. leicht zerlegt. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-thionylamino-3-pyrazolon* (IX.). Aus 5 g Aminopyrazolon in h. Bzl. und 2,5 g Thionylchlorid beim Kochen. Gelbe Nadeln. F. 168°. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-acetylamino-3-pyrazolon* (X.). Aus Aminopyrazolon beim Erhitzen mit

IX.



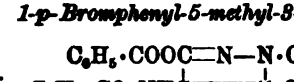
X.



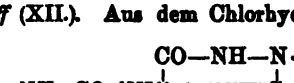
Essigsäureanhydrid. Weiße Krystalle aus A. F. 259°; ll. in A., swl. in Lg. und Bzl. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-formylamino-3-pyrazolon*, $C_{10}H_8BrN_2ONH \cdot COH$. Analog mit Ameisensäure. Krystallinisches Pulver. F. 240°. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-benzoylamino-3-benzoylpyrazolon* (XI.). Aus der alkal. Lsg. des Aminopyrazolons beim Schütteln mit Benzoylchlorid. Weiße Nadeln aus A. F. 188°; all. in A. und Chlf., wl. in Ä. und Lg.

1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolonharnstoff (XII.). Aus dem Chlorhydrat des

XI.

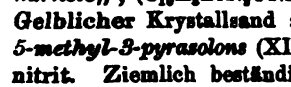


XII.

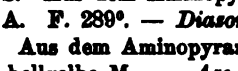


Aminopyrazolons mit Kaliumcyanat in h. W. Weiße Krystalle aus h. A.; wl. in A. und Ä., unl. in W., Lg., Bzl. Bis 350° unverändert. — *1-p Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolonphenylsulfoharnstoff*, $C_{10}H_8BrN_2ONH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Aus dem Aminopyrazolon und Phenylsenföl in A. beim Kochen. Weiße Prismen aus A. F. 262°; wl. in A., Chlf., unl. in Lg. und Bzl. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolonsulfoharnstoff*, $(C_{10}H_8BrN_2ONH)_2CS$. Aus dem Aminopyrazolon und CS_2 beim Kochen. Gelblicher Krystallsand aus A. F. 289°. — *Diazoniumchlorid des 1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolons* (XIII.). Aus dem Aminopyrazolon in Salzsäure mit Natriumnitrit. Ziemlich beständige, hellgelbe M. — *Azo-β-naphtholverb.*, $C_{10}H_8BrN_2ON : NC_{10}H_6OH$. Orangerote Nädelchen aus Eg. F. 253°; l. in A., Chlf., Eg. — *1-p-Bromphenylmethylazo-3-pyrazolon* (XIV.). Aus dem Diazoniumchlorid mit der äquivalenten Menge des Pyrazolons. Rotbraune Nädelchen aus A. F. 175°. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-dimethylamino-3-pyrazolon* (XV.). Aus 5 g Aminopyrazolon

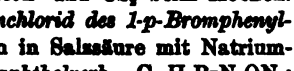
XIII.



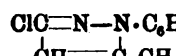
XIV.



XV.



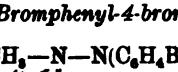
mit 5,3 g Jodmethyl und 3,2 g KOH in Methylalkohol bei 100°. Gelbliche Krystalle aus Essigester u. Lg. F. 190°; ll. in A., Alkalien u. verd. SS. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol* (XVI.). Aus dem Pyrazolon mit $POCl_3$ bei 210° (17 Stdn.). Krystallinische M. aus A. F. 45°. Kp_{15}. 200°. Kp_{20}. 211°. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_8N_2BrCl$, CH_3J. Bei 100—115°. Weiße Prismen aus verd. A. F. 207°; wl. in k. W., ll. in A. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-azo-3-chlorpyrazol* (XVII.). Aus

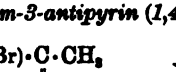
XVI. 

XVII.

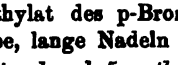
Bromphenylmethylazopyrazolon mit $POCl_3$ bei 125° (18 Stdn.). Gelbe Nadeln aus A. F. 203°. Sublimiert; zll. in A. und Ä., wl. in Bzl.

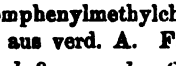
3-p-Bromantipyrin (XVIII.). Aus Bromphenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 115° oder besser mit Dimethylsulfat. Weiße Prismen aus Lg. F. 150°. Im Vakuum unzers. flüchtig. Gibt mit rauchender HNO_3 erst grüne, dann rotgelbe Färbung. — $C_{11}H_{11}BrON_2$, HCl. Krystalle aus A. F. 225°. Pikrat, $C_{11}H_{11}BrN_2O$, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$. Krystalle aus W. F. 169°; l. in h. W. und A. Ferrocyanat, $(C_{11}H_{11}BrN_2O)_2H_4FeCy_6$. Weißer, krystallinischer Nd. Zers. sich bei 310°. — *1-p-Bromphenyl-4-brom-3-antipyrin* (*1,4-Dibrom-3-antipyrin*) (XIX.). Aus dem

XVIII. 

XIX. 

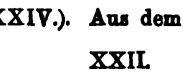
3-p-Bromantipyrin in Eg. mit Brom. Weiße Krystalle. F. 163°; l. in h. W., A. und SS. — *1-p-Brom-4-nitro-3-antipyrin* (XX.). Aus dem p-Bromantipyrin beim Erwärmen mit konz. HNO_3. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 221°; ll. in A., wl. in Lg., Bzl., Chlf., unl. in W. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-thiopyrin* (XXI.). Aus

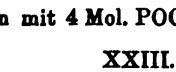
XX. 

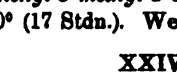
XXI. 

dem Jodmethylat des p-Bromphenylmethylchlorpyrazols mit Kaliumsulfhydrat in A. Hellgelbe, lange Nadeln aus verd. A. F. 236°; swl. in W., zll. in A. u. Chlf.

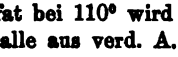
1-m-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolon (XXII.). Aus 50 g Acetylnitrophenylhydrazin, 35 g Acetessigester u. 60 g PCl_5. Fast weiße Krystalle aus A. F. 239°; ll. in A. und Ä., SS. und Alkalien. — $C_{10}H_9(NO_2)N_3O$, HCl. Gelbe Krystalle aus alkoh. Salzsäure. F. 235°. Zerfällt mit W. — Na-Salz (XXIII.). Mit Natriumäthylat in A. Gelbe Nadeln aus A.; ll. in W. — *Benzolsulfoverb.*, $C_{10}H_9(NO_2)N_3O \cdot SO_2C_6H_5$. Goldgelbe Blättchen. F. 90°. — *Benzoylverb.*, $C_{10}H_9NO_2N_2O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Weißgelbe Nadeln. F. 130°. — *Benzylidenverb.*, $[C_{10}H_8(NO_2)N_3O]_2CH \cdot C_6H_5$. Fast weißes Krystallpulver. F. 197°. — *Chlorverb.*, $C_{10}H_8ClNO_2N_2O$. F. 253°. — *Bromverb.* F. 245°. — *Jodverb.* F. 221°. — *1-m-Nitrophenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol* (XXIV.). Aus dem Pyrazolon mit 4 Mol. $POCl_3$ bei 190° (17 Stdn.). Weiße Blätter.

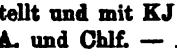
XXII. 

XXIII. 

XXIV. 

F. 135°; ll. in Ä., A., Chlf. Im Vakuum destillierbar. — *Jodmethylat* (XXV.). Mit Dimethylsulfat bei 110° wird das Sulfatmethylat dargestellt und mit KJ umgesetzt. Gelbe Krystalle aus verd. A. F. 196,5°; l. in h. W., A. und Chlf. — *1-m-Aminophenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol* (XXVI.). Aus dem Nitrophenylmethyl-3-chlorpyrazol

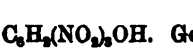
XXV. 

XXVI. 

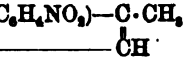
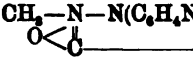
durch Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 94°; sll. in A., Ä., wl. in h. W. — $C_{10}H_8NH_2ClN_2$, HCl. Aus äth. Lg. Weiße Nadeln aus absol. A. F. 103°. Wird durch W. zers.

1-m-Nitro-3-antipyrin (XXVII.). Aus m-Nitrophenylpyrazolon und $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl bei 115° (5 Stdn.) oder mit Dimethylsulfat. Gelbe Krystalle aus W.

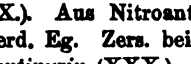
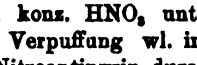
F. 181°; l. in W., A., Chlf. — Pikrat, $C_{11}H_{11}NO_2N_2O$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Prismen aus W. F. 149°. — Ferrocyanat, $(C_{11}H_{11}NO_2N_2O)_2H_4FeCy_6$. Goldgelbe Nadeln. Zers. bei 330°; swl. in W. und A. — *1-m-Nitro-4-brom-3-antipyrin* (XXVIII.). Aus

XXVII. XXVIII. 

dem Nitroantipyrin in Eg. mit Brom. Gelbe Krystalle aus A. F. 200°. — *1,4-Dinitro-3-antipyrin* (XXIX.). Aus Nitroantipyrin und konz. HNO_3 unter Kühlung. Gelbe Krystalle aus verd. Eg. Zers. bei 271° unter Verpuffung wl. in A., sll. in Eg. — *1-m-Amino-3-antipyrin* (XXX.). Aus dem Nitroantipyrin durch Reduktion

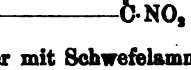
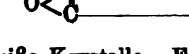
XXIX.  XXX. 

mit Zinn und HCl oder mit Schwefelammonium. Weiße Krystalle. F. 155°; ll. in h. W., A., Ä. und verd. SS. — *1-m-Acetylamino-3-antipyrin*. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle mit 2 Mol. H_2O aus W. F. 112° (wasserfrei 199°); l. in W., A., Ä., unl. in Lg. und Bzl. — *1,4-Diamino-3-antipyrin* (XXXI.). Aus Dinitroantipyrin durch Reduktion mit Zinn und alkoh. HCl. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 185°; sll. in W., l. in A., Ä., Chlf. — *1-m-Nitro-3-thiopyrin* (XXXII.).

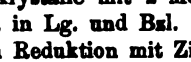
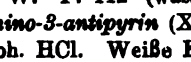
XXXI.  XXXII. 

Aus dem Jodmethylat des Nitrophenylmethylchlorpyrazols. in A. mit Kaliumsulfhydrat. Mikrokrystallinisches, gelbes Pulver aus A. F. 242,5°; sll. in A. u. Chlf., wl. in h. W. — *1-m-Amino-3-thiopyrin* (XXXIII.). Durch Reduktion der Nitroverb. mit Zinn und HCl oder aus dem Jodmethylat des Nitrophenylmethylchlorpyrazols mit wss. Kaliumsulfhydratlsg. Weiße Krystalle aus W. F. 97°; ll. in h. W., A., Chlf. und verd. SS.

2. Über das 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon u. seine Derivate (bearbeitet von **Walter Willert**). *1,5-Diphenyl-3-pyrazolon* (XXXIV.). Aus Monacetylphenyl-

XXXIII.  XXXIV. 

hydrazin mit 1 Mol. Benzoylessigester und 2 Mol. PCl_5 unter Eiskühlung. Weiße Nadeln aus A. F. 252°; unl. in W., l. in A., Ä., Eg. und Alkalien, wl. in SS. — $C_{15}H_{11}N_2ONa$. Weiße Nadeln oder derbe Krystalle. Wird von W. zers. — *1,5-Diphenyl-3-antipyrin* (XXXV.). Aus dem Diphenylpyrazolon mit Dimethylsulfat und Alkali. Krystalle aus A. F. 139°. — *1,5-Diphenyl-3-chlorpyrazol* (XXXVI.). Aus

XXXV.  XXXVI. 

dem Diphenylpyrazolon oder dem Antipyrin mit 2 Mol. $POCl_3$ bei 200—220°. Farblose Nadeln. F. 64°; ll. in Bzl., A., Chlf., zwl. in Ä. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{11}N_2Cl$, CH_3J. Aus dem Chlorpyrazol mit Dimethylsulfat durch Umsetzung des Prod. mit KJ. Weiße Krystalle aus A. oder W. F. 138°. — *Chlormethylat*, $C_{15}H_{11}N_2Cl$, CH_3Cl (1,5-Diphenylantipyrinchlorid). Aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber. Weißes, hygroskopisches Pulver aus A. + Ä. Zers. sich gegen 145°. — $(C_{15}H_{11}N_2Cl, CH_3Cl)_2PtCl_4$. Rote Nadeln aus HCl-haltigem A. F. 288°; unl. in W. — *1,5-Diphenyl-3-thiopyrin* (XXXVII.). Aus dem Chlor- oder Jodmethylat des Chlorpyrazols mit Kaliumsulfhydrat in wss. Lsg. Gelbliche Krystalle aus A. F. 185°; ll. in A.,

wl. in h. W. Liefert mit SS. keine Salze. — $(C_{16}H_{14}N_2S, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbes Pulver. Zers. sich ohne zu schm. — *Jodmethylat* (XXXVIII.). Farb-

XXXVII.

XXXVIII.

lose Nadeln aus W. F. 213° unter Zers. — *Jodäthylat*, $C_{16}H_{14}N_2S, C_2H_5J$. Krystalle. F. 188°. — *Diphenyl-3-thiopyrintrioxyd* (XXXIX.). Durch Einleiten von Chlor in eine wss. Lsg. oder Suspension des Thiopyrins. Weiße Nadeln. Zers. sich über 300° unter Bräunung; swl. in h. W. und A. — *1,5-Diphenyl-3-thiomethylpyrasol* (*Pseudodiphenylthiopyrin*) (XL.). Durch Dest. des Diphenylthiopyrins oder dessen Jodmethylats im Vakuum. Gelbliche Täfelchen aus A. F. 62°; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln; l. in HCl, bildet aber kein festes Salz. — *1,5-Diphenyl-nitrosopseudothiopyrin* (XLI.). Beim Einleiten von N_2O_3 in die Eg.-Lsg. des Pseudo-

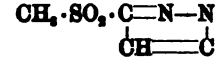
XXXIX.

XL.

XLI.

thiopyrins. Grüne Blättchen aus A. F. 148° unter Zers.; ll. in A. und Ä. — *1,5-Diphenyl-3-dioxythiopyrasol* (XLII.). Durch Oxydation des Pseudothiopyrins in Eg. mit Permanganat. Nadeln aus A. F. 121°; ll. in A., swl. in h. W.

1-m-Nitrophenyl-5-phenyl-3-pyrasolon (XLIII.). Aus Acetylnitrophenylhydrazin

XLII. 

XLIII.

mit 1 Mol. Benzoylessigester und 2 Mol. PCl_5. Hellgelbe Nadeln aus A. + Chlf. F. 264°; swl. in A., ll. in Eg. und Chlf. Bildet weder eine Nitroso- noch eine Azoverb. — Na-Salz, $C_{16}H_{10}NO_2N_3ONa$. Orangegelbe Nädelchen. Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. — *1-m-Nitrophenyl-5-phenyl-3-antipyrin* (XLIV.). Aus dem Pyrazolon mittels Dimethylsulfat. Hellgelbe Nadeln. F. 117°. Gibt mit $FeCl_3$ intensive Rotfärbung. — *1-m-Nitrophenyl-5-phenyl-3-chlorpyrasol*, $C_{15}H_{10}(NO_2)N_2Cl$. Aus dem Pyrazolon durch Erhitzen mit $POCl_3$. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 115°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{10}(NO_2)N_2Cl, CH_3J$. Wird mittels Dimethylsulfat und KJ dargestellt. Gelbe Nädelchen aus A. F. 166°. — *1-m-Nitrophenyl-5-phenyl-3-thiopyrin* XLV.). Aus dem Jodmethylat mit Kaliumsulfhydrat. Läßt sich nicht

XLIV.

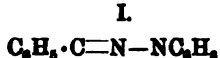
XLV.

umkrystallisieren; l. in kons. Salzsäure; wird mit W. wieder ausgefällt. Gelbes mikrokrystallinisches Pulver; wl. in A. u. Eg. Zers. sich bei 112°. — $(C_{16}H_{12}NO_2N_2S, HCl)_2PtCl_4$. Orangerotes Pulver. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{12}NO_2N_2S, CH_3J$. Gelbe Nädelchen aus A. F. 172° unter Zers. — *Trioxyd*, $C_{16}H_{12}(NO_2)N_2SO_3$. Aus der salzsauren Lsg. des Thiopyrins mittels Chlorgas. Hellgelbe Nadeln aus W. Zers. sich bei 285°; swl. in W., wl. in A. Beim Nitrieren von Diphenyl-3-thiopyrin entsteht ein Dinitrodiphenyltrioxyd, $C_{16}H_{12}(NO_2)_2N_2SO_3$. (Liebigs Ann. **358**. 127—70. 28/12. [4/11.] 1907. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

A. Michaelis u. Walter Willert, *II. Zur Kenntnis des 1,3-Diphenyl-5-pyrasolons und seiner 1-Nitroverbindung.* Läßt man auf das von Knorr und Klotz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 2549) dargestellte 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon 2 Mol. $POCl_3$ bei 150—160° einwirken, so entsteht *1,3-Diphenyl-5-chlorpyrasol* (I.). Farblose,

derbe Krystalle aus A., F. 49°, ll. in A. und Bzl., swl. in Ä. Entsteht auch aus Diphenyl-5-antipyrin mit $POCl_3$. *Jodmethylat* (II.). Mittels Dimethylsulfat u. KJ. Weiße Nadeln, F. 172°, l. in A., wl. in h. W. — *Chlormethylat* (*1,3-Diphenylantipyrinchlorid*). Aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber. Weiße Krystalle, F. 194°. — $(C_{18}H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4$. Orangerote Nadeln, F. 222°. *1,3-Diphenyl-5-thiopyrin* (III.).

I.

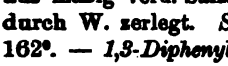


II.

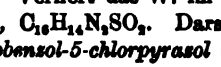
III.

Aus dem Jodmethylat in wss. Lsg. mit Kaliumsulfhydrat. Gelbe Nadeln oder derbe Krystalle aus A., F. 163°, ll. in A., Eg., Chlf., wl. in W. und Ä. Läßt sich aus verd. Salzsäure unverändert umkrystallisieren. — $(C_{16}H_{14}N_2S,HCl)_2PtCl_4$. Krystallinisches Pulver. Zers. sich, ohne zu schm. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{14}N_2S,CH_3J$. Weiße Nädelchen aus W., F. 185°. *Jodäthylat*, $C_{16}H_{14}N_2S,C_2H_5J$. Weiße Nadeln, F. 167°. *Trioxyd*, $C_{16}H_{14}N_2SO_3$. Perlmutterglänzende Blättchen, sll. in h. W. Zers. sich über 300°. — *1,3-Diphenyl-5-thiomethylpyrazol* (*Diphenyl-5-pseudothiopyrin*) (IV.). Nicht erstarrendes, farbloses Öl. Kp_{11}. 225°. — $C_{16}H_{14}N_2S,HCl + 2H_2O$. Nadeln aus mäßig verd. Salzsäure. Verliert das W. im Vakuum über H_2SO_4; F. 80°. Wird durch W. zerlegt. *Sulfon*, $C_{16}H_{14}N_2SO_2$. Darst. analog der 3-Verb. Nadeln; F. 162°. — *1,3-Diphenyl-4-asobenzol-5-chlorpyrazol* (V.). Aus 1,3-Diphenyl-4-asobenzol-5-pyrazolon mit $POCl_3$ bei 110—115° im Rohr (8 Stdn.). Orangerote Nadeln aus A., F. 122°, ll. in A., Ä., unl. in Alkalien. — *1,3-Diphenyl-4-asobenzolpyrazol* (VI.).

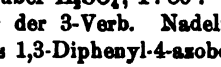
IV.



V.



VI.



Aus dem Azochlorpyrazol durch Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge in alkoh. Lsg. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 111°, l. in A. und Ä. — $C_{21}H_{16}N_4,HCl$. Rote Nädelchen aus äther. Lsg. Zers. sich gegen 100°.

1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-pyrazolon (VII.). Aus gleichen Molekülen Benzoylessigester und m-Nitrophenylhydrazin. Hellgelbe Nadeln mit Eg. oder Chlf., F. 174°, wl. in A., sll. in Eg. u. Chlf. — *Asobenzolverb.* (VIII.). Aus dem Pyrazolon und Diazobenzolchlorid. Orangerote Nadeln aus A., F. 179°, l. in A., Eg. und Natronlauge. — *Azochlorpyrazol*, $C_{15}H_9(NO_2)N_2ClN:NC_6H_5$. Entsteht mittels $POCl_3$. Rotbraune Krystalle. F. 152°. — *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-antipyrin* (IX.). Aus

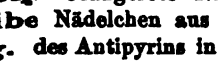
VII.

VIII.

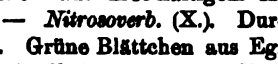
IX.

Nitrodiphenyl-5-pyrazolon mittels Dimethylsulfat und Fällen des Prod. mit Alkali. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 178°, ll. in A., wl. in W., l. in SS. — $(C_{16}H_{13}N_3O_3,HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangerote Nädelchen aus HCl-haltigem A., F. 230°. — $C_{16}H_{13}N_3O_3,HJ$. Gelbe Nädelchen aus A. — *Nitrosoverb.* (X.). Durch Einleiten von N_2O_3 in die Lsg. des Antipyrins in Eg. Grüne Blättchen aus Eg. Färbt sich bei 215° dunkel. F. 225° unter Zers., wl. in A., ll. in Eg. — *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol* (XI.). Analog dem Diphenyl-5-chlorpyrazol dargestellt. Gelbliche Nadeln, F. 105°,

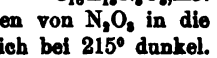
X.



XI.

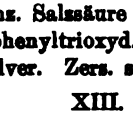


XII.



wl. in A., ll. in Ä. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{10}(NO_2)ClN_2,CH_3J$. Mittels Dimethylsulfat dargestellt. Dunkelgelbe Nädelchen; F. 172°. — *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-thiopyrin* (XII.). Analog der 3-Verb. dargestellt. Gelbbraunes Pulver durch Lösen in kons. Salzsäure und Fällen mit W.; F. 158°. Liefert beim Nitrieren ein Dinitrodiphenyltrioxyd. (Zers. sich bei 285°.) — $(C_{16}H_{13}NO_2N_2S,HCl)_2PtCl_4$. Orangerotes Pulver. Zers. sich, ohne zu schm. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{13}(NO_2)N_2S,CH_3J$. Gelbe Nadeln, F. 202°, wl. in W. — *Trioxyd*, $C_{16}H_{13}NO_2N_2SO_2$. Hellgelbe Krystalle; F. 300°. — *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-thiomethylpyrazol* (*1-m-Nitro-3-phenyl-5-pseudothiopyrin*) (XIII.). Durch Erhitzen des Jodmethylats im Vakuum. Gelbe Nadeln aus A.; F. 106°. — *Sulfon*, $C_{16}H_{13}NO_2N_2SO_2$. Weiße Nadeln aus verd. Eg., F. 148°, ll. in A., wl. in W. (LIEBIGs Ann. **356**. 171—82. 28/12. [4/11.] 1907. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

XIII.

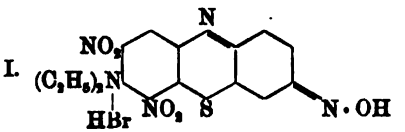


J. E. Purvis u. W. H. Foster, *Die Absorptionsspektren von Collidin und Nonochlorcollidin.* Das Absorptionsspektrum des *Collidins* unterscheidet sich nicht von dem des Pyridins u. Lutidins (BAKER, BALY, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1122; C. **1907**. II. 917), nur ist es ein wenig zum roten Ende des Spektrums verschoben; ebenso verhält sich das Spektrum des Nonochlorcollidins zu dem des Collidins. Aus der relativen Persistenz der Spektren kann ein Schluß auf die Stellung der neun Cl nicht gezogen werden, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß die Methylgruppen vollständig substituiert sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 381—84. [25/11.* 1907.] St. Johns Coll. Sep.) FRANZ.

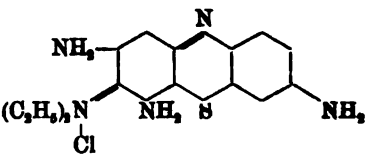
Amedeo Colombano, *Über das Solanin aus Samen und Blüten von Solanum tuberosum Linn.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 19—37. — C. **1908**. I. 473 und 651.) ROTH-Cöthen.

R. Gnehm, *Beiträge zur Kenntnis der Thiazine.* II. *Über Derivate des Tetraäthylthionins;* bearbeitet mit **A. Schindler**. (I. vergl. S. 529.) *Tetraäthylthionin* oder *Äthylenblau* zeigt im Vergleich zu Methylenblau erhöhte Reaktionsfähigkeit. Mit HNO_2 und Nitrit wird die Mononitrostufe rasch durchlaufen und unter Verdrängung zweier Äthylgruppen ein roter Farbstoff, $C_{16}H_{16}O_2N_6S$, gebildet, der das Nitrat einer Base, $(C_{12}H_9O_5N_4S)$, $[N(C_2H_5)_2](NO_3)$, ist. Der Körper nimmt bei der Reduktion 16 H auf und die Analyse des Reduktionsprod. stimmt auf einen O-freien Aminokörper. Der O kann also nicht direkt an den Kern gebunden und die Diäthylgruppe muß durch einen N- und O-haltigen Rest verdrängt worden sein. Die wahrscheinlichste Formel ist die eines *Dinitroisonitrosodiäthylaminothionins* (I.), in welcher die Stellung der NO_2-Gruppen nicht bestimmt ist und die N-OH-Gruppe auch tautomer aufgefaßt werden kann. Die Verb. gibt bei der Reduktion den Leukokörper des Diäthyltetraaminothiazins, der durch Oxydation in den Farbstoff *Diäthyltetraaminothiazin* (II.) übergeht. — Nitriert man in Eg. mit der theoretischen

I.



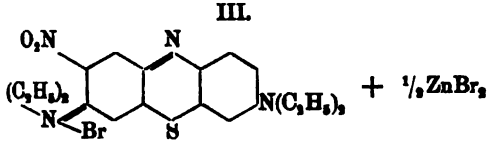
II.



Menge HNO_2, so gelingt es, mittels des $ZnBr_2$-Doppelsalzes *Mononitroäthylenblau* (III.) zu isolieren. Das Analogon des Methylengrüns ist leichter l. als dieses und läßt sich durch Reduktion in Tetraäthyltriaminothiazin verwandeln. — Mit Brom entsteht leicht ein bromiertes Äthylenblau. Auch hier wird durch alkoh. NH_3 die

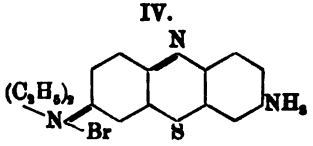
Dialkylaminogruppe gegen den Aminrest ausgetauscht, es entsteht die Leukoverb. von asymm. *Diäthyldiaminothiasin*, die sich an der Luft sofort zum Farbstoff (IV.) oxydiert.

III.



$+ \frac{1}{2}ZnBr_2$

IV.



Experimenteller Teil. *Tetraäthylthionin* (*Äthylenblau*). Darst.; man stellt aus 200 g Diäthylanilin gelbes Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat her, reduziert dieses mit Natriumthiosulfat und gibt, wenn die Probe mit NH_3 keinen grünen Nd. mehr gibt, Diäthylanilin in HCl, $ZnCl_2$-Lsg. und $Na_2Cr_2O_7$ zu. Durch Aussalzen mit NaCl entsteht das Chlorzinkdoppelsalz als schwarzblaues Pulver. Der Farbstoff wurde durch Behandeln der wss. Lsg. mit Soda zinkfrei gemacht und dann mit HNO_3 und $NaNO_2$-Lsg. vermischt, worauf sich das Nitrat des Farbstoffs als bronzeglänzendes Harz abschied. — *Dinitroisonitrosodiäthylaminothionin;* Nitrat, $C_{16}H_{16}O_8N_8S$, $\frac{1}{2}H_2O$ (I.); entsteht beim Einleiten von N_2O_3 in eine methylalkoh. Lsg. von Äthylenblau oder aus der methyl- oder äthylalkoh. Lsg. des Äthylenblaus mit $NaNO_2$ oder Amylnitrit u. kons. HNO_3; am besten, wenn man 40 g Äthylenblauzinkdoppelsalz mit 700 ccm Essigsäure von 50% u. 300 ccm HNO_3 von 36° Bé. 2 Stdn. schwach erwärmt; grüne, glänzende Krystalle, l. in A. und W. mit blauroter Farbe, die alkoh. Lsg. fluoresciert stark. — Das Nitrat gibt in methylalkoh. Lsg. mit rauch. HBr das Bromhydrat, $C_{16}H_{16}O_8N_8SBr$, $\frac{1}{2}H_2O$ (I.); grüne Krystalle oder braunes Pulver, l. in W., Methylalkohol, A. und Essigsäure mit blauroter Farbe; die Lsgg. zeigen Dichroismus und fluorescieren (mit Ausnahme der wss.) stark; l. in kons. H_2SO_4 mit malachitgrüner Farbe, die beim Verdünnen blau und dann rosarot wird; unl. in Ä. und Bzl.; scheidet mit W. und NaOH die Base in braunen Flocken aus; trocken unl. in HCl; verpufft beim Erwärmen; die essigsaure Lsg. gibt mit Phenylhydrazin gelben Nd.; $FeCl_3$ gibt blutrote Färbung mit einem Stich ins Gelbgrüne; Ferricyankalium gibt eine fleischrote Lsg., dann einen Nd.; mit Phenol und kons. H_2SO_4 entsteht eine grüne Lsg., die in NaOH blaustichig rot wird; die methylalkoh. Lsg. des Farbstoffs wird mit Anilin violett. — Chlorhydrat; derbe Krystalle.

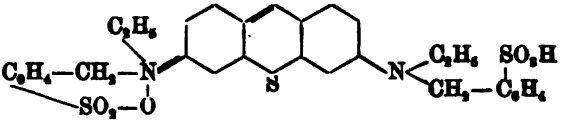
Leukotriaminodiäthylthionin; aus dem Nitrat des Dinitroisonitrosodiäthylaminothionins in h. W., $SnCl_2$, W. und HCl-Gas; weiße Nadeln; sll. in W. u. A.; hat, krystallisiert aus Methylalkohol + HCl, die Zus. $C_{16}H_{21}N_5S(3HCl) + 3CH_3OH$, krystallisiert aus W. + HCl, die Zus. $C_{16}H_{21}N_5S(2HCl) + 5H_2O$; verliert im Vakuum $3CH_3OH$, resp. $5H_2O$; die wss. Lsg. gibt mit NaOH die hellbraune, rasch oxydable Base, deren F. über 300° liegt. — Die Leukoverb. kann (auch ohne isoliert worden zu sein) in methylalkoh. Lsg. mit wasserfreiem $FeCl_3$ oxydiert werden zum *Triaminodiäthylthionin*, $C_{16}H_{19}N_5S(2HCl)ZnCl_2 + \frac{3}{4}CH_3OH$, schwarze Krystalle; l. in W. mit grünstichigblauer, in Methylalkohol und A. mit grüner Farbe; die Lsg. in kons. H_2SO_4 ist graugrün und wird beim Verdünnen braun, dann hellgrün; l. zum Teil in NaOH mit braunvioletter Färbung, die durch W. in ein violettstichiges Rosa übergeht; wird aus dieser Lsg. durch HCl nicht regeneriert.

Äthylengrün, Nitrotetraäthylthionin, Nitroäthylenblau (III.); bildet sich bei verschiedenen Nitrosierungs-, bezw. Nitrierungsverss. intermediär; entsteht, wenn man die Lsg. von 2 g Äthylenblaunitrat in 20—24 ccm Eg. mit $1\frac{1}{4}$—2 ccm HNO_3 (36° Bé.) einige Stunden stehen läßt. Fällt mit kons. $ZnBr_2$-Lsg. aus als Bromzinkdoppelsalz, $C_{20}H_{24}O_2N_4BrS(\frac{1}{2}ZnBr_2) + 2H_2O$; grünes Pulver; ll. in W., Methylalkohol, A., Amylalkohol und Essigsäure mit blaugrüner Farbe; wird mit H_2SO_4 schmutzig-

braun, dann rotbraun, beim Verdünnen violett und schließlich blaugrün. NaOH erzeugt in der wss. Lsg. eine rotviolette Färbung, dann einen Nd. (Base); durch HCl wird der ursprüngliche Nd. wieder hergestellt. — Jodhydrat; entsteht, wenn man die wss. Lsg. statt mit $ZnBr_2$ mit KJ versetzt; grüne Nadeln. — Das Bromzinkdoppelsalz gibt in wss. Lsg. mit $SnCl_2$ oder besser mit Zinkstaub in 50%iger Essigsäure die Leukoverb. und bei der Oxydation dieser mit $FeCl_3$ *Aminoäthylenblau* (*Aminotetraäthylthionin*, *Tetraäthyltriaminotriasin*), $C_{30}H_{27}N_4SBr(^1/_2ZnBr_2) + 1^1/_2H_2O$; der blaue Farbstoff ist wl. in k. W., l. in Methylalkohol und A., sll. in Amylalkohol und in Essigsäure; konz. H_2SO_4 bewirkt eine rotbraune Färbung, welche mit W. violett wird; der Farbstoff zers. sich dabei; NaOH erzeugt in der alkoh. Lsg. braune Fällung. — *Bromäthylenblau*, $C_{30}H_{26}N_4SBr(HBr)$, $^1/_2ZnBr_2 + H_2O$; aus Äthylenblaunitrat in Eg. u. Br in Eg.; durch $ZnBr_2$ fällt das Doppelsalz aus; ll. mit tiefblauer Farbe in W., A., Aceton u. Essigsäure, unl. in Ä.; konz. H_2SO_4 färbt apfelgrün; beim Verdünnen wird die blaue Farbe zurückerhalten; NaOH bewirkt Violettfärbung u. in der Wärme Trübung, in alkoh. Lsg. kirschrote Färbung. — *Asymm. Diäthylthionin*, *Diäthyldiaminothiasin*, $C_{16}H_{16}N_2BrS$, ZnBrOH (?) + H_2O (IV.); aus Äthylenblaunitrat und alkoh. NH_3 bei 145—150° und Oxydation des Reaktionsprod. mit Luft; ll. in W. mit tiefblauer Farbe, in Methylalkohol, A., Aceton und Essigsäure mit blaugrüner Farbe; konz. H_2SO_4 und HCl erzeugen grüne Färbung, die beim Verdünnen blau wird; NaOH gibt violettrote Trübung, HCl regeneriert den blauen Farbstoff; $SnCl_2$ reduziert zum Leukofarbstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 471—88. 30/11. [Oktober.] 1907. Zürich.) BLOCH.

R. Gnehm, *Beiträge zur Kenntnis der Thiasine. III. Über Derivate alkylierter Benzylaniline.* Bearbeitet mit **A. Schönholzer** (vgl. vorsteh. Ref.). Die Vff. wollten vom Methyl-, resp. Äthylbenzylanilin aus zum Dimethyl-, resp. Diäthyldibenzylthionin gelangen, auch die noch nicht isolierten Zwischenprodd., dann, durch Einführung von Sulfogruppen in den Benzylrest, die Thioninsulfosäuren u. damit auch das Thiocarmin herstellen. Alle Verss. zur Gewinnung von Dimethyl- u. Diäthyldibenzylanilin waren erfolglos. An Zwischenprodd. erhielten die Vff. p-Nitroso- u. p-Aminoäthylbenzylanilin (vgl. SCHULTZ, RHODE, BOSCH, LIEBIGs Ann. **334**. 235; C. **1904**. II. 900), das Sulfat des Äthylbenzyl-p-phenylendiamins, dann p-Nitroso- u. p-Aminomethylbenzylanilin, nicht aber Derivate der Thiosulfosäuren; ferner erhielten sie die Sulfosäuren des Methyl- und Äthylbenzylanilins und daraus die Phenole, nicht aber die Nitrosoverb., das Diamin und die Thiosulfosäure, dagegen das Thiazin (Thiocarmin, Formel I.) als solches u. als Leukoverb. Das *Thiocarmin*

I.



des Handels (von CASSELLA & Co.) erwies sich identisch mit der von den Vff. hergestellten Diäthyldibenzylthioninsulfosäure und wurde zu einem Teil der Verss. verwendet. Das Methylbenzylanilin konnte in ein m-Nitroderivat übergeführt werden und dieses in ein Diamin; es tritt also hier nicht gleichzeitig Spaltung ein wie beim m-Nitrobenzyläthylanilin (vgl. SCHULTZ, ROHDE, BOSCH a. a. O.).

Experimenteller Teil. *p-Nitrosoäthylbenzylanilin;* stahlblaue Krystalle, F. 61—62°; gibt mit Zn in schwefelsaurer Lsg. *p-Aminoäthylbenzylanilin*, Kp_{25}. 227°, Kp_{21}. 225°. — Saures Sulfat, $C_{15}H_{20}O_4N_2S = NH_2C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)CH_2C_6H_5 \cdot H_2SO_4$; aus 1 Tl. Base in 10 Tln. Ä. und äth. H_2SO_4; wasserhelle Krystälchen von isometrischem Habitus (aus h. A. oder W.), F. 146—148° unter Zers.; zers. sich beim

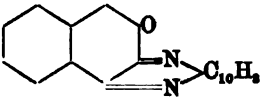
Kochen der wss. Lsg. unter Rotfärbung. — *p-Nitrosomethylbenzylanilin*, $C_{14}H_{14}ON_2$; aus Methylbenzylanilin, HCl von 30% und $NaNO_2$ über Kühlung; stahlblaue Krystalle (aus Bzl.), F. 52—53°. — HCl-Salz; gelbe Krystalle (aus A.), F. 138°. Die Nitrosoverb. gibt bei der Reduktion *p-Aminomethylbenzylanilin;* schwarzes Öl. — Sulfat; weiße Nadeln (aus W.). — *Äthylbenzylanilin-p-sulfosäure*, $C_{15}H_{17}O_3NS + H_2O$; man sulfoniert Äthylbenzylanilin mit 4—5 Gewichtsteilen Monohydrat bei 110—120° 1½—2 Stunden lang, führt in die Ba-Salze über und macht die S. mit H_2SO_4 frei; weiße, fächerartig verwillingte, zugespitzte Prismen, sintern bei 160 bis 170° und verflüssigen sich gegen 190°; gibt mit Chromsäure Chinongeruch, aber keine p-Sulfobenzoesäure, mit $KMnO_4$ isonitrilartigen Geruch, beträchtliche Mengen Azobenzol und minimale Spuren Benzoesäure. — $Ba(C_{15}H_{16}O_3NS)_2 + 4H_2O$; feinschuppige Kryställchen, l. in h. W. zu ca. 12%; 100 ccm enthalten bei 18° 0,276 bis 0,295 g. — $K \cdot C_{15}H_{16}O_3NS$; Krystalle (aus A.), enthält Krystallalkohol, den es leicht verliert; gibt bei der Kalischmelze *Äthyl-p-oxybenzylanilin*, $C_{15}H_{17}ON$; Krystallaggregate von strahlig zusammengesetzten Lamellen (aus Lg.), F. 62—63°; gibt mit Phthalsäureanhydrid kein Rhodamin. — *Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure;* aus der freien S. oder dem K-Salz; konnte nicht in freiem Zustande oder in Form von Salzen isoliert werden; die Lagg. zeigen bei Ggw. von überschüssiger Mineralsäure *orangerote*, sonst wie die der Salze grüne Färbung; mit Amylnitrit wurden amorphe, schwarzgrüne Krusten gebildet, die freie S. enthielten; mit $SnCl_2$, besser mit Zinkstaub und H_2SO_4 unter Erwärmen wurde die freie *Aminoäthylbenzylanilinsulfosäure* gebildet, die wie ihre Salze sll. ist und mit Chromsäure größere Mengen p-Benzochinon gibt. Aus Diazobenzolchlorid und dem K-Salz der Äthylbenzylanilinsulfosäure entstand das gelbbraune Salz der Azofarbstoffsulfosäure, daraus mit H_2SO_4 die freie *Azosulfosäure*, ein dunkelrotes, amorphes Pulver, das sich mit $SnCl_2$ und *HCl* in Anilinchlorhydrat und p-Aminoäthylbenzylanilinsulfosäure spaltet.

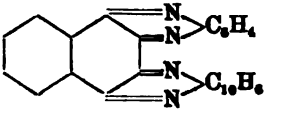
Didthyldibenzylthioninsulfosäure, *Thiocarmin*, $C_{30}H_{29}O_6N_2S_2$; aus äthylbenzylanilinsulfosaurem Ba wurde durch H_2SO_4 die freie Sulfosäure hergestellt, nach Zusatz von HCl nitrosiert, mit Zinkstaub unter gelindem Erwärmen reduziert, die Diaminlsg. mit Essigsäure schwach angesäuert, $Na_2S_2O_3$- dann $Na_2Cr_2O_7$-Lsg., dann die freie Monaminlsg. als K-Salz oder als freie Sulfosäure zugesetzt; glänzendes, sll. Pulver; ll. in W. und A. mit tiefblauer Farbe; kons. HCl erzeugt Grünfärbung, die Lsg. wird beim Verdünnen mit W. wieder blau; die Alkalisalzlsgg. sind tiefblau; ein großer Überschuß von Alkali färbt die Fl. gelb unter Abscheidung amorpher, schwarzblauer Flocken, wahrscheinlich des Dialkalisalzes, der sehr unbeständig, schon durch wenig W. leicht zum Monosalz hydrolysiert wird. Der *Leukofarbstoff*, $C_{30}H_{31}O_6N_2S_2$, mit Zinkstaub in Ggw. von wenig H_2SO_4 oder HCl hergestellt, bildet einen gelben, flockigen, in Alkalien ll. Nd.

Methylbenzylanilinsulfosäure, $C_{14}H_{15}O_3NS$; entsteht aus 50 g Methylbenzylanilin beim Eintragen in 200 g Monohydrat und 1—2-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad; krystallinisches Pulver. — $Ba(C_{14}H_{14}O_3NS)_2 + 2H_2O$; weiße Nädelchen, l. in W. von 98° zu ca. 100—105°, in W. von 20° zu 1,8%. — $K \cdot C_{14}H_{14}O_3NS$; Krystalle (aus A.). — *Methyl-p-oxybenzylanilin*, $C_{14}H_{15}ON$; krystallinische M., F. 40—41°. — *Nitrosomethylbenzylanilinsulfosäure;* aus der Sulfosäure in Eg. und Amylnitrit; rotbrauner, krystallinischer Körper, der sich beim Waschen mit Ä. in einen grünen Körper verwandelt; gibt mit Zinkstaub und H_2SO_4 nicht die p-Aminoverb. — *Dimethylbenzylthionindisulfosäure;* dargestellt wie die Äthylverb.; die freie Sulfosäure und ihre Salze sind ll. und harzig; die *Leukoverb.* ist ein gelber, flockiger Nd. — *Methyl-m-nitrobenzylanilin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$; aus abgekühlten 20 g Methylbenzylanilin in 400 g kons. H_2SO_4 und 10 g HNO_3 (36° Bé.) mit 40 g H_2SO_4; hellgelbe Blättchen (aus A.), derbe Prismen (aus Bzl.), F. 51—52°, gibt bei der oxydativen Spaltung m-Nitrobenzoesäure. — Pikrat, 112—113°. — Die Reduktion der m-Nitroverb.

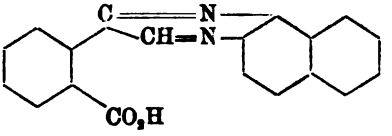
mit $SnCl_2$ und 20%ig. HCl und die Acetylierung des Reduktionsprod. mit Essigsäureanhydrid ergibt *Acetylaminobenzylmethylanilin*, $C_{16}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5N(CH_3)CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$; farblose Blättchen (aus h. wss. A.), F. 88°; ebenso ergibt die Reduktion der Äthylverb. *Acetylaminobenzyläthylanilin*, $C_{17}H_{20}ON_2$, helle, glimmerartige Blättchen (aus wss. A. oder h. Lg.), F. 96°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 489—508. 30/11. [Oktober.] 1907. Zürich.) BLOCH.

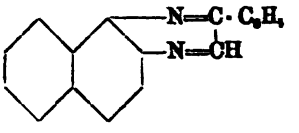
Otto Fischer und **Erich Schindler**, *Über die Oxydation der Naphthazine mit Chromsäure. III. Beziehung der Azine zu den Chinoxalinen.* Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2238; C. **1906**. II. 441) gezeigt haben, kann das Naphthophenazin über das Diketoprod. zum Phenylchinoxalin abgebaut werden. Diese Verss. wurden auf die beiden Naphthazine ausgedehnt. — Durch Eintragen von CrO_3 in die sd. heiße Lsg. von s. *α,β*-Naphthazin in Eg. + Acetanhydrid wird das *Diketo-s.-α,β-naphthazin* (I.) erhalten; gelbbraune, swl. Nadeln aus sd. Anisol, färbt sich bei 260° dunkel, schm. bei ca. 300° unter Zers., gibt mit h. Eg. und Phenylhydrazin eine in braunen Nadeln krystallisierte Verb., vielleicht ein Dioxynaphthazin, die sich in alkoh. KOH mit blauer, in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe löst. — Beim Erwärmen mit Zn, Eg. und Acetanhydrid auf dem Wasserbade liefert die Diketoverb. die *Diacetylverb. des s. Dioxynaphthazins*, $C_{24}H_{16}O_4N_2$; gelbe sternförmig gruppierte Nadeln, schm. oberhalb 270° unter Zers.; l. in sd. Pyridin und Acetessigester, sonst wl. — *Oxim des Diketonaphthazins*, $C_{20}H_{11}O_2N_3$, aus dem Diketoderivat in Eg. + Acetanhydrid durch salzsaures Hydroxylamin in W. Krystalle aus Pyridin oder Acetessigester, meist wl. — Durch Erhitzen der Diketoverb. mit o-Phenylendiamin und absol. A. unter Druck auf 130° wird das *α,β,β,α-Naphthophenazin-s.-naphthazin* (II.) erhalten; dunkelgelbe Nadeln aus Pyridin, gibt in Eg.

I. 

II. 

mit Mineralsäuren rote, durch W. zerlegbare Salze. — Kocht man die Diketoverb. mit konz. NaOH, so geht es in das *o-Carboxyl-α-phenylnaphthochinoxalin* (III.) über; gelbe Nadeln, schm. oberhalb 300° unter Zers.; kann aus Eg. oder Nitrobenzol umkrystallisiert werden; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzers. — Bei der trocknen Dest. liefert die S. das *α-Phenylnaphthochinoxalin* (*α-Phenylnaphthopyrazin*, IV.); hellgelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 153°; ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf, weniger l. in Ä., wl. in k. PAe., unzers. sublimierbar.

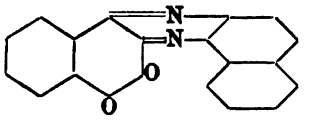
III. 

IV. 

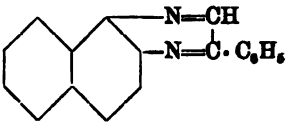
Das asymm. *α,β*-Naphthazin wird in einem sd. h. Gemisch von Eg. und Acetanhydrid durch CrO_3 zu dem *Diketo-asymm.-α,β-naphthazin* (V.) oxydiert; dunkelbraunrote Nadeln aus Pyridin, hellrote oder braunrote Nadeln aus Acetanhydrid; färbt sich von 240° an dunkel, verkohlt bei höherer Temperatur, wl. außer in Pyridin, Acetanhydrid, Naphthalin, Nitrobenzol; wird in einer Lsg. von acetanhydridhaltigem Eg. durch Phenylhydrazin zu einem blauen, aus Nadeln bestehenden Hydroprod. reduciert, das sich nach dem Befeuchten mit A. oder Eg. beim Stehen an der Luft braun färbt und das Diketoderivat zurückbildet. — *Oxim*,

$C_{30}H_{11}O_2N_3$. Gelbe Nadeln aus Eg. oder Acetanhydrid, meist wl. — *α,β,β,α-Naphthophenazin-asymm.-naphthazin*, $C_{30}H_{14}N_4$. Gelbe Nadeln aus h. Eg. oder Chlf., F. ca. 284°; gibt dunkelrote, durch W. zerlegbare Salze. — Beim Kochen des Diketoderivats mit konz. NaOH wird das *o-Carboxyl-β-phenylnaphthochinoxalin*, $C_{19}H_{12}O_2N_2$, erhalten; Nadeln, schm. bei raschem Erhitzen bei 246° unter Zers., sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln; fast unl. in W. und A., l. in Chlf., Aceton u. Acetanhydrid. — Na-Salz. Fast farblose Nadeln aus stark verd. NaOH, dissoziiert teilweise in wss. Lsg. — Bei der Dest. unter vermindertem Druck geht die S. unter CO_2-Entw. in das *β-Phenylnaphthochinoxalin* (*β-Phenylnaphthopyrazin*, VI.) über; gelblichweiße Nadeln aus Bzl. + A., F. 163°; zl. in Aceton, Chlf., Bzl.,

V.



IV.

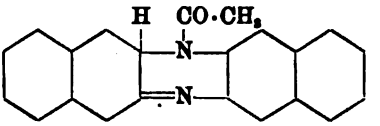


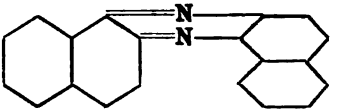
weniger l. in Lg. u. A. — Während die Alkylhydroxyde des Phenazins, Naphthophenazins etc. in alkal. Lsg. durch Oxydation in N-Alkylaposafranine, resp. Rosindone übergehen, liefen die Chinoxaline bei dieser Rk. Chinoxalone. — *α,β-Naphthochinoxalin* (F. 62°) gibt mit CH_3J und Methylalkohol unter Druck bei 100° das *Jodmethylat*, $C_{13}H_{11}N_2J$; rote Säulen aus Methylalkohol, färben sich bei 150° braun u. schm. bei weiterem Erhitzen unter Zers. — Trägt man die verd. methylalkoh. Lsg. des Jodmethylats in eine alkal. Ferricyankaliumlsg. ein, so erhält man *das N-Methylnaphthochinoxalon*, $C_{13}H_{10}ON_2$; hellgelbe Prismen aus Holzgeist, F. 214°; seine Lsgg. in neutralen Mitteln sind nur schwach gelblich; seine Salze werden durch W. zerlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 390—97. 8/2. [21/1.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Otto Fischer u. Heinrich Straus, *Zur Kenntnis der beiden α,β-Naphthazine.* Das *symm. α,β-Naphthazin* wurde zuerst von MATTHES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1333; C. **90**. II. 58) aus *Benzolazo-β,β-dinaphthylamin* durch SS. gewonnen. Die Darst. des Azofarbstoffs bereitete infolge seiner Säureempfindlichkeit Schwierigkeiten. Man kann nun diese und andere säureempfindliche Azofarbstoffe, wie auch Diazoaminoverbb., die sich mit SS. leicht in Aminoazokörper umlagern, bequem gewinnen, wenn man in Pyridinlsg. arbeitet. Das Pyridin bietet folgende Vorteile: es beseitigt die schädliche S., dient als vorzügliches Lösungsmitteln und läßt sich zur Abscheidung des Reaktionsprod. beliebig mit W., A., Ä. oder Salzlsg. verdünnen. — Man erhält durch Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlsg. in eine Pyridinlsg. von β,β-Dinaphthylamin das *Benzolazo-β,β-dinaphthylamin* in roten Prismen vom F. 139°. — Nach dem gleichen Verf. wurden auch die folgenden Farbstoffe erhalten. — *p-Chlorbenzolazo-β,β-dinaphthylamin*, $C_{26}H_{18}N_3Cl$, aus p-Chloranilin. Violette Nadeln aus Bzl. + A., F. 165°. — *p-Toluolazo-β,β-dinaphthylamin*, $C_{27}H_{21}N_3$. Zinnoberrote Nadeln aus Bzl., F. 172°. — *m-Xylolazo-β,β-dinaphthylamin*, aus 4-Amino-1,3-xylol. Rote Prismen aus Bzl.-A., F. 130°. — *α-Naphthalinazo-β,β-dinaphthylamin*, $C_{30}H_{21}N_3$, aus α-Naphthyldiazoniumchlorid. Rote Krystalle aus Bzl., F. 204°. — *β-Naphthalinazo-β,β-dinaphthylamin*, aus β-Naphthyldiazoniumchlorid. Dunkelviolette Nadeln aus Bzl., F. 205°. — Die genannten Azokörper geben beim Erwärmen mit Eg. und HCl auf dem Wasserbade das *α,β-Naphthazin* vom F. 243°, das aus Bzl.-A. oder aus Pyridin umkrystallisiert wird. — Beim Kochen des Naphthazins mit Eg.-Acetanhydrid und Zinkstaub entsteht das *Monoacetyldihydro-symm.-α,β-naphthazin* (I.); gelbe Prismen aus Eg., F. 228°.

Das *asymm. α,β-Naphthazin* (II.) wurde nach dem von WITT (Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 19. 2790) angegebenen Verf. dargestellt. Das aus β-Naphthochinon und α,β-Naphthylendiamin gewonnene Rohprod. wurde unter Abänderung des Aufarbeitungs-

I. 

II. 

verf. von WITT wiederholt aus Pyridin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und die erhaltene Krystallmasse schließlich mit kleinen Mengen A. ausgekocht. — Aus den Pyridinmutterlaugen des asymm. α,β-Naphthazins (F. 284°), wurden durch W. krystallinische, gelbe Flocken gefällt, die sich als das *symm. α,β-Naphthazin* vom F. 243° erwiesen. Es entstehen also bei dem WITTschen Verf. die asymm. und symm. Verb., letztere bisweilen in vorwiegendem Maße. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 397—400. 8/2. [21/1.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Halliburton und **Hopkins**, *Empfehlungen betreffend die Nomenklatur der Eiweißkörper*. In der Chemie der Eiweißverbb. wird bisweilen ein Wort in verschiedenem Sinne gebraucht, und es existieren Zweideutigkeiten im Ausdruck. Die Vff empfehlen bis zur Aufstellung streng systematischer Namen folgende vom Publikationskomitee der Chemical Society und von Physiologen durchgesehene und verbesserte Nomenklatur:

I. Das Wort „Proteid" soll aufgegeben werden.

II. Das Wort „Protein" soll als Generalname für die ganze Gruppe der in Betracht kommenden Substanzen dienen. Es läßt Ausdrücke für abgeleitete Wörter, wie Proteose und Protease, zu. Wenn überhaupt angewendet, soll der Ausdruck „Albuminoid" als ein Synonym von Protein angesehen werden.

III. Unterklassen. — 1. Protamine, einfache Glieder der Gruppe, z. B. Salmin und Sturin. — 2. Histone, kompliziertere Substanzen, 1. und 2. wahrscheinlich ineinander überführbar; z. B. KOSSELs Histone aus den Blutkörperchen; Fällbarkeit durch NH_3 ist eine ihrer unterscheidenden Eigenschaften. — 3. Albumine, es sind Proteine, wie Eialbumin und Serumalbumin. — 4. Globuline, unterscheiden sich von den Albuminen durch ihre Löslichkeit, werden leichter aus Lagg. ausgesalzen; z. B. Serumglobulin und Fibrinogen; die Klasse schließt auch einige Derivate der Globuline ein, wie Fibrin u. Myosin. (Das Kohlenhydratradikal, das aus vielen Gliedern von 3. und 4. abtrennbar ist, ist wahrscheinlich nicht als prosthetische Gruppe zu betrachten, wie bei den Glucoproteinen, vgl. unten. Es ist ratsam, einen allgemeinen Ausdruck einzuführen, welcher Proteine in sich begreift, die durch Hitze koagulabel sind.) — 5. Skleroproteine, statt des Ausdrucks „Albuminoide" in beschränktem Sinne; für Substanzen, wie Gelatine, Keratin; die Vorsilbe zeigt den skeletalen Ursprung u. die oft unl. Natur an. — 6. Phosphoproteine; schließt Substanzen, wie Vitellin und Caseinogen, mit dem Derivat Casein ein. Die in dieser Klasse oft gebrauchte Vorsilbe nucleo ist unrichtig und irreführend. — 7. Konjugierte (Gekoppelte, D. Ref.!) Proteine; Substanzen, in denen das Proteinmolekül mit einer „prosthetischen Gruppe" verbunden ist. Die hauptsächlichsten Unterabteilungen sind: a) Nucleoproteine, b) Glucoproteine (Mucin), c) Chromoproteine (Hämoglobin). — 8. Derivate der Proteine. Von diesen erfordern die Prodd. der „Hydrolyse" (dem Ausdruck *Proteolysis* vorzuziehen) besondere Beachtung. Sie klassifizieren sich in: a) Metaproteine; statt des Ausdrucks Albuminate (Acidalbumin, Alkalialbumin), dem eingewendet werden kann, daß diese Produkte sowohl aus Albuminen, wie auch aus Globulinen entstehen, und daß er fälschlich ein Salz bedeutet. — b) Proteosen; schließt Albumose, Globulose, Gela-

tose etc. ein. Die Einteilung dieser in Proto-, Hetero-, Deuteroproteosen etc. und die verschiedenen Modifikationen von KÜHNEs ursprünglicher Einteilung erscheinen zu unbestimmt, um in die allgemeine Nomenklatur aufgenommen zu werden. — c) Peptone; dieser Ausdruck soll auf die weiteren Hydrolysenprodd. beschränkt werden, welche sich von den Proteosen insoweit unterscheiden, als sie nicht aus Lagg. ausgesalzen werden können und ihnen gewöhnlich darin gleichen, daß sie die Biuretrk. geben (einige bisher als Peptone betrachtete Pflanzenprodd. geben die Biuretrk. nicht; es ist aber unmöglich, diese Verbb. vorläufig in einer allgemeinen Einteilung unterzubringen; ebenso solche, welche wie Gliadin in A. l. sind). — d) Polypeptide; die meisten von ihnen sind synthetische Prodd., einige jedoch abgetrennt aus Prodd. der Proteinhydrolyse; es sind Spaltprodd. unter der Peptonreihe, sie bestehen aus 2 oder mehreren verbundenen Aminosäureresten; die meisten bisher dargestellten zeigen nicht die Biuretrk.

IV. Der Ausdruck Caseinogen soll für das hauptsächliche Protein in der Milch angewendet werden, u. Casein für sein Derivat, das durch Wrkg. von Lab entsteht.

V. Die zwei Hauptproteine des Muskelplasmas sollen als Paramyosinogen und Myosinogen bezeichnet werden; lösliches Myosin soll gebraucht werden statt v. FÜRTHs löslichem Myogenfibrin; der Ausdruck Myosin soll beschränkt werden auf das während des rigor mortis gebildete Endprod. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 55—58. 2/3. 1907.) BLOCH.

Thomas B. Osborne u. **S. H. Clapp**, *Ein neues Zersetzungsprodukt des Gliadins.* Bei der Hydrolyse von Gliadin konnten Vff. einen Körper isolieren, der bei weiterer Spaltung Prolin und Phenylalanin gab. 1 kg Gliadin lieferte 4 g der reinen Substanz. Die Verb. fand sich in der Hauptmenge der ersten Krystallisation der H_2SO_4-freien Spaltungsflüssigkeit. Weitere Mengen fanden sich neben Tyrosin und Leucin in der Mutterlauge u. konnten daraus durch Fällung mit Phosphorwolframsäure isoliert werden. Die Verb. ist swl. in kaltem W., leichter in W. von 100°. Aus W. umkrystallisiert, bildet der Körper flache, rektanguläre Prismen. Die abgesaugten Krystalle zeigen häufig Perlmutterglanz. Der Körper enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die Zus. ist $C_{14}H_{18}N_2O_3 \cdot H_2O$. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich die Substanz bei 249° (unkorr.) unter Gasentwicklung u. B. eines roten Öles. Beim Kochen der wss. Lsg. mit Kupferhydroxyd entsteht ein tiefblaues Cu-Salz, orthorhombische Krystalle, die beim Liegen an der Luft in ein grünes Pulver zerfallen. Das Cu-Salz enthält $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser und kann aus absolutem A. umkrystallisiert werden. Zus. $C_{14}H_{16}N_2O_3Cu \cdot 3^1/_2H_2O$. Die freie Verb. ist l. in verd. Alkalien und SS. Die wss. Lsg. ist geschmacklos; die Verb. gibt die Xanthoproteinrk. und die Pyrrolrk. und dreht in 20%iger HCl links. $[\alpha]_D^{20} = -41{,}55°$. Vff. halten den Körper für ein Dipeptid und stellen weitere Unterss. in Aussicht. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 123—28. 1/3. 1907. Connecticut Agricultural Experiment Station Lab.) BRAHM.

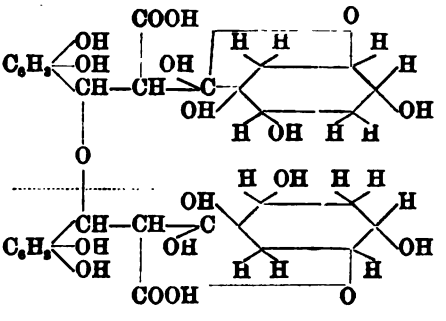
Physiologische Chemie.

W. Windisch, *Die Phosphorsäure in der Gerste* ist in Form von *Phytin*, dem Calciummagnesiumsalz der *Anhydrooxymethylendiphosphorsäure* (vergl. SUZUKI, YOSHIMURA u. TAKAISHI, Bull. College of Agric. Tokyo **7**. 503; C. **1907**. II. 1637) vorhanden, welches durch starke SS. und enzymatisch in Phosphorsäure und *Inosit* gespalten wird. Auch aus Bier kann Inosit isoliert werden. (Jahrbuch d. Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin. **10**. 56—58. [1907].) MEISENHEIMER.

$(C_{21}H_{22}O_2N_2)_3 + 2H_2O$; Prismen (aus A.), F. 235° unter Zers. — *Chlorogensaures Anilin*, $C_{22}H_{25}O_{10}\cdot(C_6H_5NH_2)_2$, weiße Krystalle (aus W.), F. 174°.

Die Alkalispaltung der Chlorogensäure ergibt Kaffeesäure u. Chinasäure nach folgender Gleichung: $C_{32}H_{36}O_{19} + H_2O = 2\,C_9H_8O_4 + 2\,C_7H_{12}O_6$. Man setzt zu einem Gemisch von 15 ccm KOH (D. 1,27) u. 20 ccm W., 7,5 g Chlorogensäure zu, verdünnt nach ½ Stde. mit 25 ccm W. u. versetzt bis zur neutralen Rk. mit 20%ig. H_2SO_4. Während die Kaffeesäure sofort zu krystallisieren beginnt und zwecks Reinigung ins Diacetylderivat übergeführt wird, läßt sich die Chinasäure aus dem bis zur Sirupdicke eingedampften Filtrat mittels ihres Zn-Salzes gewinnen. Die aus der *Diacetkaffeesäure*, $C_{13}H_{12}O_6$ (Nädelchen aus verd. A., F. 191—192°), durch Erwärmen mit verd. KOH und Ansäuern erhaltene *Kaffeesäure*, $C_9H_8O_4$, zeigt in Übereinstimmung mit den Angaben von BAMBERGER (Monatshefte f. Chemie 12. 444) den F. 194—195° (aus h. W.). [Nach KUNZ-KRAUSE u. GRIEBEL (l. c.) F. 198 bis 199°; HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1922) F. 213°; HAYDUCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2930; C. 1903. II. 887) F. 203—205°.] Verhält sich gegen $FeCl_3$ und Sodalsg. analog der Chlorogensäure; $AgNO_3$-Lsg. wird reduziert, Bleiacetat liefert eine citronengelbe Fällung, Barytlsg. oder NH_3 Gelbfärbung der Lsg. — *Chinasäure*, $C_7H_{12}O_6$, monokline Prismen (aus W.), F. 162°. $AgNO_3$-Lsg. wird beim Erwärmen reduziert, $HgCl_2$-Lsg. nicht; mit Bleiessig entsteht weißes Präcipitat. — $(C_7H_{11}O_6)_2Zn$, weiße Krystalle (aus h. W. + A.). — $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$, Blättchen, die bei ca. 50° in ihrem Krystallwasser schm. — Triacetylchinid, $C_7H_7O_6\cdot(C_2H_3O)_3$, Nadeln (aus h. 96%ig. A.), F. 133—134°.

Bei der Säurespaltung der Chlorogensäure findet zu ca. 70% Zers. unter CO_2-Entw. statt, die restierenden 30% verwandeln sich in Kaffeesäure und Chinasäure. — Setzt man zu einem Gemisch von 15 Tropfen kons. H_2SO_4 und 25 ccm Essigsäureanhydrid 5 g Chlorogensäure allmählich hinzu, läßt die farblose Lsg. 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen u. gießt dann in die 10—20-fache Menge W., so erhält man die *Pentaacetylhemichlorogensäure*, $C_{26}H_{28}O_{14} = C_{16}H_{18}O_9(C_2H_3O)_5$; coffeinähnliche Nadeln (aus Bzl. und verd. A.), F. 180,5—181°; sll. in Chlf., Phenol und Aceton, sll. in Ä., Eg., Bzl. etc. Bitterer Geschmack. (Die Benzoylierung der Chlorogensäure ergab keine krystallinischen Prodd.) Den Übergang der Chlorogensäure in Hemichlorogensäure interpretiert Vf. durch nebenstehende Strukturformel für die Chlorogensäure, wobei Spaltung längs der punktierten Linie unter H_2O-Aufnahme stattfindet. Der intermediär entstehende Körper gibt unter H_2O-Austritt aus 2 γ-ständigen OH-Gruppen die *Hemichlorogensäure*, $C_{16}H_{18}O_9$. Letztere wurde als *Anilinsalz*, $C_{16}H_{18}O_9\cdot C_6H_5NH_2$ (Kochen in verd. alkoh. Lsg.), isoliert; Nädelchen (aus wenig Chlf.), F. 173°; sll. in A. u. Essigäther, wl. in W., unl. in Ä. Gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ kräftige Grünfärbung. Pentacetylhemichlorogensäure gibt in alkoh. Lsg. mit Anilin *pentacetylhemichlorogensaures Anilin*, $C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5C_6H_5NH_2$, Nadeln, F. 142—143°.



Bei Darst. des chlorogensauren Kalicoffeins aus den ersten Perkolaten des Kaffees läßt sich durch Vermischen mit dem gleichen Volumen 96%ig. A. eine schleimige Substanz fällen, die beim Behandeln mit 98%ig. Eg. und 96%ig. A. einen *Pektinstoff* liefert. Derselbe gibt bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure und bei der Hydrolyse neben Galaktose eine Pentose.

Vf. konnte bei der Verarbeitung von Liberiakaffee aus den Mutterlaugen des chlorogensauren Kalicoffeins nach vorheriger Abscheidung oben genannter Pektinsubstanz noch eine neue krystallisierte Säure, die *Coffalsäure*, $C_{34}H_{54}O_{15}$, isolieren; farblose, rhombische Prismen (MOHR), F. 255° (aus verd. A.); swl. in h. W. und 96%ig. A., etwas leichter in h. verd. A., unl. in Bzl., Essigäther u. Xylol. Süßer Geschmack. Mol.-Gew. (durch Titration) 706. — Ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. und FEHLINGsche Cu-Lsg. werden von einer verd. alkoh. Lsg. von coffalsaurem Na nicht reduziert, Bleiacetat + NH_3 gibt weiße, $CuSO_4$ amorphe, grüne Fällung. Ag-Salz, Nädelchen. Die Unters. der Coffalsäure, die mit SS., Alkalien u. a. *Isovaleriansäure* abspaltet, wird fortgesetzt.

Zum Schluß erwähnt Vf., daß in den Liberiakaffeekohnen ein *oxydasisches Ferment* vorkommt, das wahrscheinlich das Entstehen der Farbe dieser im frisch gepflückten Zustande fast farblosen Kaffeesorte bewirkt. Diese Oxydase gibt mit dem chlorogensaurem Kalicoffein Färbung. — Vf. hat festgestellt, daß weder die Chlorogen- noch die Coffalsäure beim Erhitzen mit Rohrzucker u. Coffein den Kaffeegeruch (vgl. auch E. ERDMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1846; C. **1902**. II. 64) geben; die diesen Geruch bewirkende Verb. ist bisher nicht bekannt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Bull. du Département de l'agricult. aux Indes Néerlandaises Nr. **15**. 1907. 62 Seiten; LIEBIGs Ann. **358**. 327—48.) VOLLAND.

G. Albo, *Die Fermente und die Keimfähigkeit der Körner.* Die Keimkraft der Körner steht mit ihrem Diastasegehalt in nahem Zusammenhang in der Weise, daß Körner mit hoher *Keimfähigkeit* viel *Diastase* enthalten, während alte, keimschwache Samen auch nur geringes diastatisches Vermögen besitzen. In nicht mehr keimfähigen Körnern ist nur noch wenig oder gar keine Diastase mehr nachweisbar. Im Ruhezustand der Körner ist ihr Diastasegehalt ein geringer. Keimfähigkeit u. diastatisches Vermögen werden gleichzeitig durch mehrstündiges Erwärmen der Körner in 90° h. W. vernichtet. Bei 30—35° vorsichtig getrocknete Körner haben noch volle Keimkraft und unveränderten Diastasegehalt, wenn sie nicht mehr als 10—14% W. enthielten, u. bewahren beide Eigenschaften nur wenig abgeschwächt, wenn man sie einige Minuten bei 100° oder —13° erhält. Einige Stunden in lauwarmes W. von 25° eingelegte Körner keimen schneller und verzuckern Stärke rascher. Temperatur, Licht und chemische Regenzien wirken auf Keimkraft und diastatisches Vermögen im gleichen Sinne. Körner, welche keine Enzyme mehr enthalten und keine hervorbringen können, sind nicht keimfähig, auch wenn sie sonst keine irgendwie nachweisbare Veränderung erlitten haben. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 45—52. 15/1. Univ. Messina.) MEISENHEIMER.

Wilhelm Figdor, *Über den Einfluß des Lichtes auf die Keimung der Samen einiger Gesneriaceen.* Durch Verss. des Vfs. ist festgestellt worden, daß die Samen verschiedener Gattungen der Gesneriaceen (Streptocarpusarten, Naegelia amabilis Decne., Saintpaulia ionantha Wendl. und Sinningia Regina) behufs Keimung des Lichtes unbedingt bedürfen. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **25**. 582—85. 27/1. 1908. [20/12. 1907.] Wien. Biolog. Versuchsanstalt.) VOLLAND.

Alfred J. Ewart, *Die angebliche extracellulare Photosynthese von Kohlendioxyd durch Chlorophyll.* Vff. kritisiert die Verss. von USHER u. PRIESTLEY (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 369—76. **78**. Serie B. 318—27; C. **1906**. I. 1441; **1906**. II. 1851) und weist eine Reihe von Ungenauigkeiten nach. Vf. hält den Nachweis noch nicht für erbracht, daß die B. von Formaldehyd in getöteten Zellen oder extrahiertem Chlorophyll bei Einfluß des Lichtes von einer CO_2-Zers. oder einer Oxydung begleitet ist. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie B. 30—36. 4/2. 1908.) BRAHM.

C. S. Sherrington, *Strychnin und Reflexbehinderung der Skelettmuskeln.* Nach den Darlegungen des Vfs. ist der Beugungsreflex die Summe einer Reflexerregung (+) und einer Reflexhemmung (—). Der hemmende (—) Teil der Reflexbewegung zeigt sich an den Streckmuskeln. Eingabe von Strychnin ändert den Beugungsreflex derart, daß die hemmende Phase des Streckmuskels in eine erregende umgewandelt wird und so der des Beugungsmuskels gleicht. Chloroform u. Äthernarkose können dem Streckmuskel seine normale hemmende Funktion am Beugungsreflex zurückgeben. (Journ. of Physiol. **36**. 185—204. 29/11. 1907. Liverpool. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

Else Raubitschek, *Erfahrungen über das Erepsin.* Vf. kommt durch Verdauungsverss. an Peptonen und verschiedenen Eiweißarten unter Zugabe von getrockneter, pulverisierter Darmschleimhaut zur Überzeugung, daß ein spezifisches Darmferment existiert, welches aus Albumosen Aminosäuren abspaltet, natives Eiweiß hingegen nicht angreift. Das Ferment ist bereits in geringen Mengen wirksam und braucht zur maximalen Leistung ca. 6 Stunden, schwach alkal. Rk. u. Körpertemperatur. Zusatz verschiedener, die Darmwand in vivo passierender Substanzen (Blut, Galle, $CaCl_2$, Na_2SO_4) bewirken weder Hemmung, noch Förderung der fermentativen Wirksamkeit. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 675—80. 21/12. 1907. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) ABDERHALDEN.

Ivar Bang, *Pepsin und Chymosin. Erwiderung an Herrn J. W. A. Gewin.* Die Einwände GEWINs (cf. S. 477) sind nicht stichhaltig, und seine Verss. beweisen nicht, daß *Parachymosin* nicht ein vom Chymosin verschiedenes Enzym ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 359—62. 28/1. 1908. [24/12. 1907.] Lund.) RONA.

Emil Abderhalden und **Markus Guggenheim**, *Versuche über die Wirkungen der Tyrosinase aus Russula delica auf Tyrosin, tyrosinhaltige Polypeptide und einige andere Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen.* Beim l-Tyrosin zeigte sich die Farbstoffbildung (Braun- und Schwarzfärbung) unter dem Einfluß der Oxydase unabhängig von der Gegenwart geringer Mengen ($^1/_{100}$-n.) verschiedener *einbasischer Aminosäuren* (Glykokoll, Sarkosin, Alanin, Valin, Leucin, Prolin, Serin, Isoserin, Phenylalanin), während die *zweibasischen* (Asparagin- u. Glutaminsäure) (in $^1/_{100}$-n. Lsg.) eine durch ihren Säurecharakter bedingte Hemmung der Oxydationswrkg. zeigen, die bei größeren Konzentrationen (N-Lsg.) sich auch bei den einbasischen Monoaminosäuren geltend macht. In gleicher Weise wirken Mineralsäuren und Alkalien auch in großer Verdünnung ($^1/_{100}$-n.) stark hemmend. Das in der Natur nicht nachgewiesene d-Tyrosin wird bedeutend langsamer angegriffen. Der Einfluß der Tyrosinase auf andere *aromatische Aminosäuren* zeigt sich in oxydativen Färbungen bei Tryptophan und Oxytryptophan, auch Homogentisinsäure wird zu gefärbten Verbb. oxydiert, während Phenylalanin und Dijodtyrosin nicht verändert werden. *Tyrosinhaltige Polypeptide* werden alle durch die Oxydase intensiv gefärbt; deren Halogenacylverbb. u. Glycyldijod-l-tyrosin werden nicht beeinflußt. Die Färbung bedingt keine Spaltung (Änderung des optischen Drehungsvermögens); sie wird durch Zusatz verschiedener Aminosäuren, namentlich durch Prolin, sehr stark beeinflußt. Die grüne u. blaue Oxydationsfärbung beim Glycyl-l-tyrosin ist beständig in saurer, unbeständig in alkalischer Lsg. u. wird beim Kochen mit Mineralsäuren nicht verändert. Ähnliches Verhalten, auch gegen Aminosäuren (Prolin) zeigen die bei der fermentativen Oxydation des Phenols auftretenden Färbungen, die auch durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ erhalten werden konnten, während es nicht gelang, durch Ozonisation wässeriger Tyrosin- u. Glycyl-l-tyrosinlsgg. ähnliche Färbungen, wie durch das Ferment zu erzeugen.

Die oxydative Wrkg. der wss. Tyrosinaselsg. nimmt beim Aufbewahren und

namentlich beim Schütteln sehr stark ab. Hefe- u. Pankreasferment zeigen ähnliche Empfindlichkeit gegen Schüttelversuche. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 331—53. 28/1. 1908. [26/12. 1907.] Berlin. Chem. Inst.) ABDERHALDEN.

Wales H. Packard, *Die Wirkung der Kohlehydrate auf die Resistenz gegen Sauerstoffmangel.* Im Verfolg früherer Verss. (Amer. Journ. Physiol. 15. 30—41; C. 1906. I. 1032) konnte Vf. feststellen, daß nach Injektion von Maltose, Glucose und Lävulose in das Peritoneum von Fundulus heteroclitis eine erhöhte Resistenz gegen Sauerstoffmangel erzielt wird. Diese einfachen Zucker scheinen als Depolarisatoren bei der protoplasmatischen Respiration zu wirken. Eine Abnahme der Resistenz, die bei Fundulusembryonen beobachtet wurde, scheint dadurch bedingt zu sein, daß die Kohlehydrate in den Eiern aufgespeichert werden. (Amer. Journ. Physiol. 18. 164—80. 1/3. 1907. Woods Holl. Marine Biological Lab. und Biolog. Dep. des BRADLEY Polytechn. Inst. Peoria. Illinois.) BRAHM.

F. S. Locke und O. Rosenheim, *Beiträge zur Physiologie des isolierten Herzens. Der Verbrauch von Glucose beim Säugetierherzmuskel.* Auf Grund der Beobachtung LOCKEs (Journ. of Physiol. 18. 319 und 332), wonach Zusatz von Glucose zur Durchströmungsflüssigkeit (RINGERs Lösung) einen günstigen Einfluß auf die Funktionen des überlebenden Herzens ausübt, suchen Vff. durch die Verfolgung des *Schicksals der Glucose* eine Aufklärung über ihre Wirkungsweise zu erhalten. Zu diesem Zwecke wenden sie eine neue Durchströmungsmethode an, die eine automatische und kontinuierliche Durchströmung mit derselben RINGERschen Glucoselsg. (NaCl 0,9%, KCl 0,042%, $CaCl_2$ 0,024%, $NaHCO_3$ 0,02%, Glucose bis 0,25%) gestattet. Dabei ergab sich, im Gegensatz zu Kontrollexperimenten ohne Herz, stets eine beträchtliche Abnahme (0,05 — 0,01 g) der zugesetzten Glucose. Diese Abnahme des Glucosegehaltes konnte weder durch die B. von Disacchariden oder Durchströmungsfl., noch durch Glykogenspeicherung im durchströmten Herzen genügend erklärt werden. Auch die Annahme eines einfachen Gärungsprozesses ist nicht zulässig, da ein glykolytisches Ferment nicht nachgewiesen werden konnte; auch zeigt sich eine mit Fermentwrkg. unvereinbare Abhängigkeit der Glucoseabnahme von der Gegenwart der Ca-, resp. der K-Ionen, die auch auf die Tätigkeit des überlebenden Herzens von wesentlichem Einfluß sind. Vff. glauben daher, daß das Verschwinden der Glucose an einen physiologischen Ernährungsvorgang gebunden ist, der in ähnlicher Weise wie im lebenden Organismus vor sich geht und der in der Art seines Verlaufes durch die Gegenwart von Ca- und K- beträchtlich beeinflußt wird. Einige Verss. zeigen, daß die CO_2-Entwicklung und der Durchströmung im Zusammenhang mit dem Glucoseverbrauch steht. Eine Säure konnte als Oxydationsprod. der verschwundenen Glucose nach der Durchströmung nicht nachgewiesen werden. (Journ. of Physiol. 36. 205—20. 31/12. 1907. Chem. Physiol. Lab. King's College.) ABDERHALDEN.

. Völtz u. G. Yakuwa, *Über die Verwertung verschiedener Amidsubstanzen bei Carnivoren.* (Vgl. VÖLTZ, PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 112. 413; C. 1906. II. Nach den Verss. der Vff. an Hunden bewirkte die Aufnahme eines Amidgemisches (*Asparagin, Ammoniumacetat, Acetamid, Glykokoll*), des Ammoniumacetats, Acetamids und des Glykokolls eine Erhöhung der Resorption der N-haltigen Stoffe. Der N-Ansatz wurde nach der Aufnahme von Asparagin etwas verringert, resp. blieb durch die Asparaginzufuhr unbeeinflußt. Das Glykokoll verursachte irgendwelchen deutlichen Einfluß auf die N-Bilanz nicht auszuüben; das Amid bewirkte einen erheblichen N-Ansatz, und einen noch höheren das Ammoniumacetat. Der N-Ansatz bei der Verfütterung des Amidgemisches wurde von

dem Ammoniumacetat übertroffen. Demnach ist die Qualität der Amidsubstanzen von wesentlichem Einfluß auf den Stoffwechsel, und auch der Fleischfresser vermag seine N-Bilanzen unter ihrer Wrkg. günstiger zu gestalten. Zum Schlusse weisen Vff. einige Einwände von K. FRIEDLÄNDER (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1907. 283) als irrtümlich und haltlos zurück. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 121. 117—49. 22/1. Berlin. Zootechn. Inst. der Kgl. landwirtsch. Hochschule.) RONA.

Koloman Farkas, *Untersuchungen über den Einfluß des Tränkens und des Salzens des Futters auf die Veränderungen des Körpergewichtes und auf den Wassergehalt der Organe.* (*Beitrag zur Frage der Fütterung und des Tränkens des Mastviehes.*) Zur Beseitigung der beim Handel des Schlachtviehs nach Lebendgewicht durch das Füttern und Tränken vor dem Wägen entstehenden Differenzen stellte Vf. sehr ausgedehnte Versuchsreihen an. Es wurde die Gewichtsveränderung bei normaler einmaliger Fütterung und Tränkung, ferner die stündliche Gewichtszunahme bei übermäßigem Tränken, bei übermäßigem Tränken und gleichzeitiger NaCl-Gabe festgestellt. Auch der Einfluß des Durstens, des übermäßigen Tränkens mit gleichzeitiger NaCl-Fütterung auf das Gewicht und die chemische Zus. der einzelnen Organe, insbesondere des Fleisches und das Schlachtgewicht wurde in den Kreis der Unterss. gezogen. Es zeigte sich, daß die stündliche Körpergewichtszunahme annähernd die gleiche ist einerlei, ob die Tiere nur gefüttert, ob sie gefüttert u. getränkt wurden, oder ob sie nebenbei vorher auch noch NaCl erhielten. Die längere Zeit fortgesetzte Verabreichung großer Mengen NaCl neben Übertränken setzt den Wert des Fleisches erheblich herab. Das Übertränken allein übt auf den Wassergehalt der Organe keinen Einfluß aus. Der Grund für das Zustandekommen der aufschwemmenden Mast ist nach Ansicht des Vfs. nicht so sehr im großen Wassergehalt des Futters als vielmehr im gleichzeitigen Salzen zu suchen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Landw. Jahrbb. 37. 51—105. 31/1. Budapest. Kgl. Ungar. Tierphysiolog. Versuchsstation.) BRAHM.

Arthur Scheunert, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. I. Mitteilung. Die Verdauung von Cricetus frumentarius.* Als die wichtigsten Ergebnisse der Unterss. des Vfs. über die *Verdauung des Hamsters* sind die folgenden hervorzuheben. Der Hamsterspeichel enthält ein der Hauptmenge nach von der Parotis geliefertes, amylolytisches Enzym. Die Speicheldiastase des Hamsters wirkt am besten in neutraler Lsg.; $^1/_{10}$ ‰ig. Milchsäure, $^1/_{100}$ ‰ig. HCl beeinträchtigen, 1‰ig. Milchsäure, $^1/_{10}$ ‰ig. HCl hemmen die Rk. Bei 1‰ig. u. 5‰ig. Sodalsg. laufen geringe amylolytische Vorgänge noch ab. — Der Wassergehalt des Hamstermageninhaltes ist am niedrigsten im Vormagen, am höchsten im pylorischen Teil des Drüsenmagens. Abgesehen von den dicht am blinden Ende liegenden Inhaltsteilen des Vormagens, herrscht in den beiden ersten Verdauungsstunden im Vormagen neutrale Rk.; später reagiert der Vormagen sauer. Freie HCl tritt darin nicht auf. Der Drüsenmageninhalt reagiert von Anfang an sauer. HCl konnte darin erst nach 2-stdg. Verdauung nachgewiesen werden. Im Vormagen findet durch Speicheldiastase im Verein mit den Nahrungsmittelenzymen die Kohlehydratverdauung, im Drüsenmagen die Eiweißverdauung statt. Im Vormagen ist die Kohlehydratverdauung anfangs am kräftigsten, mit der Dauer der Verdauung sinkt sie langsam ab, um dann in der 4.—5. Verdauungsstunde unbedeutend zu werden. Parallel hiermit sinkt der Zuckergehalt von anfangs 6—7% im Verlauf von 4 bis 12 Stunden auf Spuren herab. Beide Vormagen stehen in engen Beziehungen zueinander und zum Verhalten des Säuregehaltes. Peptische Verdauung findet im Vormagen niemals statt, hingegen sind amylolytische Vorgänge im Drüsenmagen nie beobachtet worden. Dieser stellt lediglich den Ort der peptischen Verdauung

dar, die auch schon von Beginn der Verdauung an in erheblicher Weise abläuft und bis in die 7. Stunde unvermindert andauert. Die Fundusdrüsenschleimhaut produziert trotz ihrer geringen Ausdehnung ein viel wirksameres, pepsinreicheres Sekret als die 2—3-mal größere Pylorusdrüsenschleimhaut. Die Kardiadrüsenregion ist als Bildner geringer Mengen eines diastatischen Enzyms anzusehen. Über die mechanische Funktion des Hamstermagens cf. Original. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 121. 169—210. 22/1. Dresden. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Th. Brugsch und **A. Schittenhelm**, *Zur Frage der Herkunft der endogenen Harnsäure und ihre Beziehung zur Verdauung.* Vff. widerlegen die Ansicht HIRSCHSTEINs (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 57. 229; C. 1907. II. 1181), wonach die endogene Harnsäure mindestens zu 70% der Verdauungstätigkeit entstammt, u. deshalb auch bei purinfreier Eiweißnahrung im Harne auftritt. Sie bestätigen vielmehr die Anschauung, daß der Hauptanteil des endogenen Harnsäure-, resp. Purinwertes seine Quelle in dem durch den Lebensprozeß bedingten Zellzerfall des Organismus hat. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 761—68. 21/12. 1907. Berlin. II. med. Klinik der Kgl. Charité.) ABDERHALDEN.

F. Tangl, *Zur Kenntnis des Einflusses der Geschlechtsfunktionen auf den Stoffwechsel.* Durch Verss. an einem jungen Hengst konnte Vf. nachweisen, daß der Begattungsakt die Menge des Harnes und den N- und P-Umsatz des männlichen Tieres nicht beeinflußten. Während des Begattungsaktes werden Eiweißkörper u. P-reiche Verbb. nicht in erhöhtem Maße zersetzt. Das Gesamtresultat des Stoffwechsels wird durch den Begattungsakt nur durch die erhöhte Muskeltätigkeit beeinflußt. Nach Ansicht des Vf. ist die Darreichung eines besonders P-reichen Futters für den Deckhengst unberechtigt. (Landw. Jahrbb. 37. 45—50. 31/1. 1908. Budapest. K. Ungar. tierphysiolog. Versuchsstat.) BRAHM.

Leonor Michaelis u. **Peter Rona**, *Untersuchungen über den parenteralen Eiweißstoffwechsel I.* Zwecks Studiums des parenteralen Eiweißstoffwechsels setzten Vff. eine Hündin (außer mit Fett und Kohlehydraten) mit Kuhmilch u. Fleisch in N-Gleichgewicht, ließen dann an einem Tage einen Teil der Milch fort u. injizierten der Hündin subcutan dafür die dem wegfallenden N entsprechende Menge reines Casein (HAMMARSTEN). Infolge der Caseininjektion war die N-Ausscheidung stets erheblich gestört, indem in den ersten 48 Stunden nach jeder Injektion, wohl infolge toxischen Eiweißzerfalles, die N-Ausscheidungen stark in die Höhe gingen. In unveränderter Form kam Casein nicht zur Ausscheidung; der Harn war auch stets eiweißfrei. — Die Unterss. zeigten auch außerdem, daß weibliche Tiere (Hunde, Meerschweinchen) mit noch funktionierender Milchdrüse auf die Caseininjektion mit bedeutender Anschwellung einer oder mehrerer Mammae reagierten. Die Anschwellungen fielen am 2. Tage nach der Injektion wieder zur Norm ab. — Die hiermit erwiesene Spezifität der Milchdrüse zu ihr von außen zugeführtem Casein, wie auch die Ausscheidung artfremden Caseins durch die Milchsäure ist aus verschiedenen Gesichtspunkten von Interesse. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 121. 163—68. 22/1. Berlin. Bakt. u. Chem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

R. Fitz, **C. L. Alsberg** und **L. J. Henderson**, *Die Phosphorsäureausscheidung bei Kaninchen während der experimentellen Acidose.* Vf. versuchte an Kaninchen den experimentellen Nachweis, daß Säuregaben eine erhöhte P_2O_5-Ausscheidung bewirken, der dann ein Fallen der P_2O_5-Ausscheidung folgt. Die Tiere erhielten steigende Dosen 0,9%iger HCl. Die erhaltenen Resultate scheinen die Theorie zu stützen, daß die Phosphate im Organismus vorerst die Säuren neutralisieren und

deren Ausscheidung aus dem Körper bewirken. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 113 bis 122. 1/3. 1907. HARVARD Medical School. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

Emil Abderhalden u. **Karl Kautzsch**, *Vergleichende Untersuchung über die Ausscheidung von Jod bei Verabreichung von Jodkalium und Sajodin.* Da Sajodin [*Ca-Sals der Behensäure*, $(C_{22}H_{43}O_2J)_2Ca$], weder von Steapsin, noch von Magensaft, noch von Pankreassaft + Darmsaft in nachweisbarer Menge gespalten wird, suchten Vff. nach Verfütterung von Sajodin durch Nachweis von Alkalijodiden in den Faeces eine Ausscheidung derartiger Verbb. durch die Darmwand zu konstatieren. Die Verss. ergaben, daß eine derartige Ausscheidung nicht stattfindet, sondern daß das Jod, nach vollständiger Resorption des Sajodins, im Urin nachgewiesen werden kann. Die Jodausscheidung im Urin erfolgt hierbei, im Gegensatz zur Jodausscheidung bei Verabreichung von Jodkali, sehr verzögert. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 716—19. 21/12. 1907. Berlin. Chem. Inst.) ABDERHALDEN.

Theodor Brugsch und **Rahel Hirsch**, *Über die Ausscheidung von Alanin durch den Harn.* Vff. halten, entgegen einer Kritik OPPENHEIMERs (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 273; C. **1907**. II. 1256), ihre Befunde aufrecht, wonach die Assimilationsgrenze für d,l-Alanin im Hungerzustande weit niedriger liegt als bei normaler Ernährung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 947—48. 21/12. 1907.) ABDERHALDEN.

P. Ehrlich, *Das Leberglykogen des Frosches.* Angeregt durch die Mitteilung von E. PFLÜGER (S. 278) über das *Glykogen* der Winterschläfer, erinnert Vf. an frühere, von Prof. EINHORN unter seiner Leitung angestellte Verss., bei welchen gezeigt werden konnte, daß Hungerfrösche, die in reinem W. gehalten wurden, trotz des Hungers ihren Glykogengehalt bewahrten. Der Glykogengehalt nahm nicht im mindesten zu, wenn die Frösche lange Zeit in täglich zweimal gewechselter reiner Traubenzuckerlsg. verweilten; dagegen verschwand derselbe, wenn der Traubenzuckerlsg. ausprobierte Mengen von Säure zugeführt wurden, und steigerte sich erheblich, wenn die Tiere in soda-alkalischer Traubenzuckerlsg. verweilten. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 236. 22/1.) ROSA.

Boris Liwschitz, *Tachographische Untersuchungen über die Wirkungsweise kohlensäurehaltiger Solbäder.* Vf. stellt tachographisch (KRIESscher Flammentachograph) fest, daß das Herz durch kühle, kohlensaure Bäder primär zu verstärkter Tätigkeit angeregt wird, während kühle Süßwasserbäder keinen Einfluß auf die Herztätigkeit ausüben. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 693—703. 21/12. 1907. Tübingen. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

Y. Fukuhara, *Über die toxischen und hämolytischen Wirkungen der Organautolysate.* Die durch Autolyse verschiedener Organe erhaltenen Prodd. enthalten ein *hämolytisches Ferment*, das von den Hämolysinen des Serums gänzlich verschieden ist. Im Gegensatz zu diesen ist es coctostabil, durch poröse Filter filtrierbar, alkohollöslich und zur Antikörperauslösung nicht befähigt. Neben dieser hämolytischen Wrkg. entfaltet das Organautolysat toxische Wrkgg., die auch dem frischen Organextrakt in analoger, wenn auch weniger wirksamer Weise zukommen. Sie bewirken erhebliche anatomische Veränderungen. Die Giftigkeit bleibt in den erhitzten Autolysaten, wenn auch in geschwächtem Zustande, erhalten. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 658—73. 21/12. 1907. Osaka (Japan). Patholog. Inst. der med. Akademie.) ABDERHALDEN.

J. Chevalier u. **Alquier**, *Wirkung der frischen Kolanuß auf die Arbeit.* Unter

dem Einfluß der frischen Kolanuß als alleinige Nahrung wächst bei einem Pferde die in der Zeiteinheit leistbare Arbeit, aber auf Kosten der Reservestoffe des Organismus. Die Kolanuß eignet sich nur während kurzer Perioden bei erhöhter Arbeitsleistung als Nahrungsmittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 86—88. [13/1.*].) LÖB.

A. Desgrez und **J. Chevalier**, *Wirkung des Cholins auf den Blutdruck.* Bei intravenöser Injektion von Cholin in einer Dosis von 5 mg auf 1 kg Körpergewicht wird beim Hunde eine Erniedrigung des Blutdruckes bis um 5 cm Hg bewirkt. Dieselbe ist von kurzer Dauer; ihr folgt eine schwächere Erniedrigung von etwa 2 cm Hg, die einige Stunden anhält. Cholin wirkt dem *Adrenalin* entgegengesetzt. Man kann die beiden Substanzen so gemischt injizieren, daß ihre Wrkg. auf den Blutdruck sich nahezu aufhebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 89—91. [13/1.*].) LÖB.

G. Swiraki, *Über die kombinierte Wirkung von Atropin und Morphin auf den Magendarmkanal hungernder Kaninchen.* Die Ergebnisse der Unters. waren die folgenden. Morphin. hydrochl. 0,005 g täglich einem hungernden Kaninchen subcutan injiziert, bringt nach 3—4tägigem Hunger keine Verlangsamung der Magenperistaltik hervor; die Verteilung des Magendarminhaltes ist ähnlich der ohne Morphin hungernden Maulkorbkaninchen. Letzteres ist auch der Fall bei Verabreichung von Atropin. sulf. 0,05—0,1 g mehrmals täglich injiziert. Bei Kombination beider Mittel in den erwähnten Mengen tritt eine Verlangsamung der Magenperistaltik ein, wie sie bei den Morphin-Maulkorbkaninchen bei ca. zehnmal größerer Dosis beobachtet wird. Die Wrkg. beruht wahrscheinlich auf einer unter Mitwirkung des Atropins vor sich gehenden Abschwächung der Vagusimpulse. Nachdem die Magenperistaltik herabgesetzt worden war, tritt bei kleinen Morphinmengen mit Atropin eine Erregung des Splanchnicuszentrums ein. Bei größeren Morphingaben, 0,02 pro dosi bis zu 0,255 g in 4mal 24 Std. tritt eine Herabsetzung der Splanchnicuswirkung auf. Bei den Opiumalkaloiden scheint zwischen der narkotischen Wrkg. und der Herabsetzung der Magenperistaltik eine Beziehung zu bestehen. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 211—20. 22/1. Dorpat. Pharm. Inst. des Prof. LAWROW.) RONA.

G. von Bergmann und **E. Savini**, *Das hämolytische Hemmungsphänomen bei Phosphorvergiftung und anderen pathologischen Prozessen.* Vff. glauben, bewiesen zu haben, daß im Organismus phosphorvergifteter Tiere durch Selbstimmunisierung ein antihämolytischer Antikörper (Autoantihämolysin) entsteht. Sie stützen dadurch die Hypothese, daß bei verschiedenen Krankheiten (Lues, Urämie, Carcinom) infolge des pathologischen Vorganges im Organismus Antigene gebildet werden, welche die Entstehung von Antikörpern bedingen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 817—29. 21/12. 1907. Berlin. II. med. Klinik der Kgl. Charité.) ABDERH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. E. Purvis und **W. A. R. Wilks**, *Der Einfluß von Licht und von Kupfer auf die Gärung.* Nach KNY (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **1894**. Heft 3) beeinflußt mäßig starkes Licht die Sprossung der Hefe nicht; nach LOHMANN (Inauguraldissertation Rostock **1896**) wirkt Bogenlampenlicht sehr schädlich auf das Wachstum der Hefe, während direktes Sonnenlicht Agarkulturen in kurzer Zeit abtötet. Auch zerstreutes Tageslicht ist auf die Dauer nachteilig. — Die Vff. untersuchen die *Wrkg. von Licht verschiedener Wellenlänge auf die Gärung* (vergl. PURVIS und

WARWICK, Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 30; C. 1907. II. 621). Die Vers. wurden in Glasgefäßen oder in Kupferkesseln ausgeführt, deren eine Seite durch ein gewöhnliches, ein rotes oder ein mit Kupfersulfat gefülltes Glas gebildet war. Vor dieser Wand wurde eine starke weiße Lichtquelle aufgestellt. Zur Best. kamen das optische Drehungs- und das Reduktionsvermögen gegen alkal. $CuSO_4$-Lsg., der N- und Säuregehalt der Lsg. und die D. des Destillats, sowie die Temperatursteigerung während der Gärung. Es wurde nicht unter den Bedingungen der Reinkultur gearbeitet.

Auf die Gärung in Glasgefäßen übt das Licht keinen wahrnehmbaren Einfluß aus. In den Kupferkesseln dagegen ist eine beträchtliche Wrkg. zu erkennen, die aber eine indirekte sein dürfte. Das Licht, insbesondere blaues, schädigt nämlich die Bakterienentw. in der Gärflüssigkeit; infolgedessen entsteht weniger S., es geht also auch weniger Kupfer in Lsg.: Die Gärung schreitet daher im weißen u. blauen Licht weiter vor, als im Dunkeln u. im roten Licht. Kupfer wirkt stets nachteilig auf die Gärung; der schädliche Einfluß macht sich in zuckerarmen Würzen mehr geltend als in zuckerreichen. Die Temperatur der Gärflüssigkeit ist im Dunkeln und im roten Licht meist etwas höher, als im blauen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 361—72. [25/11. 1907.] Cambridge. Chem. Lab. der Univ.)

MEISENHEIMER.

J. Grüß, *Capillarisation des Hefezellsaftes.* Zerreibt man obergärige Preßhefe mit Glas bei Ggw. von Glycerin und bringt von der M. nach dem Verdünnen mit der dreifachen Menge W. $^1/_2$ ccm auf in einer Wasserstoffatmosphäre ausgespanntes Filtrierpapier, so entsteht eine Capillarisationszone von etwa 4 cm Radius. Wird diese auf ein mit Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid getränktes Filtrierpapier aufgelegt, so bidet sich eine innere violette Zone u. eine $^1/_2$ cm breite, rein weiße Randzone aus. Ähnlich erhält man mit Ursoltartrat und H_2O_2 eine nur 1—2 mm breite, weiße Randzone, welche eine schieferfarbiges Feld umschließt; mit Guajac und H_2O_2 färbt sich die innere Zone hellblau, ohne H_2O_2 gar nicht an. H_2O_2 wird im ganzen Felde gespalten, am energischsten in der Randzone. Carminsäure + H_2O_2 + $LiCO_3$ färbt das innere Feld hellrot, die Randzone mißfarbig schwärzlich. Bringt man zerriebene Hefezellen in eine oxydierte Tetramethyl-p-phenylendiaminchloridlsg., so tritt von unten her Entfärbung ein. Zusatz von H_2O_2 stellt die Violettfärbung wieder her. Die obigen Färbungen werden offenbar durch die Ggw. einer *Oxydase* und *Peroxydase* veranlaßt. — Bei Vers. mit aneinanderstoßenden Doppelcapillarisationsfeldern aus Hefezellsaft einerseits und Parenchymzellsaft von Kartoffelknollen andererseits ergab sich, daß der letztere nur schwierig in die Zone des ersteren einzudringen scheint. — Ein Glycerinauszug aus Hefe enthält keine Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid violett färbende Oxydase, wohl aber in geringer Menge eine auf Ursol + H_2O_2 lebhaft wirkende Peroxydase. Wäscht man derartig vorbehandelte Hefe mit W., so gibt das Waschwasser die Violettfärbung mit dem Diaminsalz, aber keine Blaufärbung mit Guajac. Ein wss. Auszug der rückständigen Hefe (gewonnen durch 24-stdg. Stehen der Hefe mit Chlf.-Wasser) bläut Guajac + H_2O_2 und färbt Ursoltartrat + H_2O_2 schieferfarben, aber nicht mehr das Diaminsalz violett, enthält also nur noch Peroxydase, keine Oxydase. — In der weißen Randzone ist eine H_2O_2 zerlegende (*Katalase*), aber keine S zu H_2S reduzierende Substanz vorhanden. Die hier wirksame *Hydrogenase* entfärbt auch Methylenblau und reduziert Tropäolin und Molybdänsäure, wenn ihre Wirksamkeit bei eintretender Gärung gesteigert wird; Zusatz von 10% NaCl hebt diese Wrkg. auf. (Wchschr. f. Brauerei 25. 66—68. 1/2.) MEISENHEIMER.

F. Schönfeld u. W. Rommel, *Studium der Eigenschaften obergäriger Brauereihefen.* Zahlreiche verschiedene Rassen zeigten u. Mk. die für obergärige Hefen

typischen geraden Sproßäste, verteilten sich beim Anrühren mit W. milchig, nicht flockig wie Unterhefe und vergoren Raffinose nur sehr unvollständig. In 8%ig. Würze treten bereits nach 24 Stdn. die normalen Erscheinungen des obergärigen Auftriebs deutlich hervor. Die DD. der obergärigen Hefen waren im allgemeinen etwas höher als die untergärigen. Der durchschnittliche Eiweißgehalt betrug 63,9%, das Maximum 74,2%, der Aschengehalt 8,6, bezw. 9,8%. Die größte Haltbarkeit beim Lagern wies die Hefe B der Abteilung für Obergärung des Instituts auf, welche bei 25° erst nach 6 Tagen an der Oberfläche weich wurde. (Jahrb. der Vers.- und Lehranst. f. Brauerei in Berlin **10**. 130—32. 604—20. [1907.].)
MEISENHEIMER.

O. Schönfeld, *Studium der Bierpediokokken.* Bei dem Wachstum der *Pediokokken* spielt die Akklimatisation eine große Rolle; man kann dadurch anfangs schwer zu züchtende Arten in Krankheitsformen überführen. Auch die Formen unterliegen der Veränderung. Starke mechanische Bewegung, hervorgerufen durch Einleiten eines CO_2-Stromes, befördert das Wachstum u. die Virulenz außerordentlich. Manche Arten veranlassen eine Rotfärbung von Lagerbier, andere rufen Schleimbildung hervor, die meisten trüben das Bier stark infolge freischwebender Organismen. Eine mit Gasentw. verbundene Gärung rufen die untersuchten 40 Pediokokkenstämme nicht hervor. Zur Isolierung und zum Nachweis von Schleimpediokokken eignet sich vorzüglich ammoniakalische Hefewassergelatine aus getrockneter Hefe; auch andere Methoden leisten häufig gute Dienste. Als Brutstätte der Schleimpediokokken ist Pferdedung und -harn erwiesen; die reinen Säurepediokokken entstammen wahrscheinlich in erster Linie der Gerste, dem Weizen u. dem Malz. (Jahrbuch der Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei zu Berlin **10**. 69—72. 546 bis 559. [1907.].)
MEISENHEIMER.

M. Gonnermann, *Über gallertbildende Bakterien.* Vf. beschreibt ausführlich gallertbildende Bakterien, die unter den Preßplatten der zweiten Saturation gallertartige Massen erzeugten. Myxobacillus Betae (Gon). Schlanke Stäbchen 0,3 μ dick, 2,3—4,5 μ lang, mit Anilinfarben leicht färbbar. Unbeweglich. Über Kulturen auf Gelatine, Agar, Glycerinagar, Traubenzuckeragar, Kartoffeln, Bouillon, Rübenscheiben, Saccharoselsg. finden sich Angaben, ebenso über Gärung, Säurebildung, Einfluß der Temperatur und Sporenbildung. Ferner finden sich Beobachtungen über Myxococcus Betae (Gon) und Pleunobacterium (Gon) aus der Luft des Raumes isoliert, in dem die Pressen für die zweite Saturation aufgestellt waren. Eine Tafel nach mikroskopischen Bildern von A. THIERFELDER gezeichnet, ist beigefügt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **36**. 877—88. 3/2. 1908. [12/9. 1907.] Rostock.)
BRAHM.

Moussu u. Goupil, *Nachwirkung chlorierter Derivate von Bazillen.* Es zeigte sich, daß die mit Cl behandelten Tuberkelbazillen (cf. S. 545) bei subcutaner Einspritzung in längeren Intervallen ihre Giftigkeit fast verlieren und die Widerstandsfähigkeit des tierischen Organismus gegen virulente Tuberkelbazillen erhöhen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 44—45. [6/1.*].)
LÖB.

Medizinische Chemie.

Pierre Rosenthal und Albert Berthelot, *Über dauernde Anästhesie durch Mischungen von Sauerstoff und Äthylchlorid.* Ersetzt man das reine Chloräthyl durch Mischungen dieses Körpers mit Sauerstoff, so können an Tieren Narkosen von einstündiger Dauer ohne Zwischenfälle erzielt werden. Vff. hoffen, das Verf.

für die Chirurgie am Menschen verwertbar zu machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 43. [6/1.*].) LÖB.

Lucien Camus u. Maurice Nicloux, *Äthylchlorid im Blut während des Verlaufs der Anästhesie.* Chloräthyl dringt mit großer Geschwindigkeit in das Blut ein; seine Menge kann unter gewissen Bedingungen erheblich sein ohne Gefahr für den Organismus, weil seine Entfernung in äußerst kurzer Zeit möglich ist. Die Anästhesie mit Chloräthyl bildet bei der guten Wrkg. künstlicher Atmung in Intoxikationsfällen große Sicherheit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1437—39. [30/12.* 1907.].) LÖB.

A. Steyrer, *Über den Stoff- und Energieumsatz bei Fieber, Myxödem und Morbus Basedowii.* Die im PETTENKOFERschen Apparate vorgenommenen Versuche gaben folgende Resultate. Bei Fieberkranken (Tuberkulinfieber) steigert sich der relative Stickstoffumsatz. Dabei verdrängen die Eiweißcalorien im Stoffwechsel stickstofffreies Material derart, daß die gesamte Calorienproduktion nicht gesteigert ist. Der Myxödemkranke zeichnet sich durch geringen Stickstoffumsatz aus, der bei Zufuhr von Schilddrüsenstoffen noch mehr zurückgeht, während dabei eine intensive Steigerung der Calorienproduktion von wesentlicher Bedeutung ist. Im Gegensatz hierzu zeigt der BASEDOW-Stoffwechsel eine, sowohl den Fett- als den Eiweißumsatz betreffende Erhöhung der Calorienproduktion, die Schwankungen, parallel der allgemeinen nervösen Erregung des Organismus, unterworfen ist. Nach Verfütterung von Schilddrüsenstoffen findet bei Morbus Basedowii zum Unterschied vom Myxödemstoffwechsel keine Steigerung der Calorienproduktion statt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 720—46. 21/12. 1907. Berlin. II. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

H. G. Plimmer und **J. D. Thomson**, *Weitere Resultate über die experimentelle Behandlung von Trypanosomiasis bei Ratten. Fortlaufender Bericht des Ausschusses der Royal Society.* Von einer Anzahl Präparate (Atoxyl in Verbindung mit Kalomel, Quecksilbersuccinimid, Thiodin-, Thiosinaminäthyljodid, $C_6H_{12}SN_2J$, einer Antimonylverbindung des Glycins, Kaliumantimonyltartrat, Natriumantimonyltartrat, Natriumarsenyltartrat) erwies sich nach Verss. der Vff. mit Ratten das *Natriumantimonyltartrat* am wirksamsten gegen Tripanosome. Auch blieben Gewebsentzündungen und Störungen in den Nieren u. der Leber aus. 1%ige Lagg. mit einem geringen Zusatz von Thymol oder Formalin versetzt, wurden benutzt. Die Wrkg. konnte schon nach einer halben Stunde nachgewiesen werden. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie B. 1—10. 4/2. 1908. 28/10. 1907.) BRAHM.

R. H. Aders Plimmer, *Natriumantimonyltartrat.* Vf. beschreibt die Darst. des Natriumantimonyltartrats, das 1842 zuerst von DUMAS u. PIRIA (LIEBIGs Ann. **44**. 89) dargestellt wurde. 13 g saures Natriumtartrat werden mit 10 g Antimontrioxyd bis zur Lsg. gekocht, filtriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz von Alkohol erstarrt die Masse. Letztere wird in dem doppelten Vol. heißen W. gelöst und A. bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Das Salz wird über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet und verliert dabei $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Die Verb. ist ll. in W. Die Lsg. reagiert sauer. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie B. 11—12. 4/2.) BRAHM.

Emil Starkenstein, *Über experimentell erzeugten Pulsus alternans.* Der Pulsus alternans, die Folgeerscheinung der durch vorhergehende Reizung bedingten Kontraktilitätsstörung des Herzens, kann durch *Glyoxylsäure* ebenso gut u. konstanter als durch die Stoffe der Digitalisreihe ausgelöst werden. Es empfiehlt sich, nach

den Verss. des Vf., für die Therapie eines bestehenden Pulsus alternans nicht Behandlung mit Digitalispräparaten, sondern Anwendung von Chinin u. Chloralhydrat. Ebenso wirkt *Chinin* antagonistisch bei Vergiftungen mit Stoffen der Digitalisreihe. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 681—92. 21/12. 1907. Prag. Pharmakolog. Inst. der Deutschen Univ.) ABDERHALDEN.

Agrikulturchemie.

G. Daikuhara und **T. Imaseki**, *Über das Verhalten von Nitraten in Sumpfböden.* (Vgl. Bull. Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan **1**. 23; C. **1906**. I. 1798.) Laboratoriums- und Vegetationsverss. (Versuchspflanze: Sumpfreis) haben folgendes ergeben: Nitrate werden in Sumpfböden schnell zu Nitriten und später zu NH_3 und freiem N reduziert; die Menge des gebildeten freien N ist von der Art der denitrifizierenden Organismen und dem Gehalt des Bodens an l. organischen Substanzen abhängig. Nitrate, die mit für Mikroben leicht assimilierbaren organischen Substanzen, wie Glycerin, Na-Acetat, Stärke, frische Ölkuchen, frisches Stroh, angewandt werden, werden stark durch Denitrifikation zerstört, wobei der größte Teil als freier N verloren geht. Der große Verlust an N durch Denitrifikation, die starke B. von Nitriten und die durch die unerläßliche Bewässerung des Bodens leicht herbeigeführte Versickerung von Nitraten machen die Nitrate für die Düngung von Sumpfpflanzen wenig geeignet. In der Oberkrume trockener Ackerböden wird die Denitrifikation und die B. von Nitrit, wenn organische Beidünger nicht gegeben werden, nicht begünstigt, doch kann im Untergrund ziemlich ausgedehnte Reduktion eintreten. Bei großer Feuchtigkeit kann jedoch auch in der Oberkrume Denitrifikation stattfinden und im Untergrund die Reduktion so energisch verlaufen, daß die angewandten Nitrate in wenigen Wochen reduziert sind; beides tritt besonders dann ein, wenn zugleich viel organischer Dünger gegeben wurde. Für Mikroben leicht assimilierbare organische Stoffe, frisches Stroh und frische Rapskuchen begünstigen die *Denitrifikation* viel stärker, als wenn diese organischen Stoffe in gut verrottetem Zustande gegeben werden. Die Annahme, daß Sumpfpflanzen nicht genügend Zucker in ihren Blättern aufspeichern, um den aufgenommenen Nitrat-N in Protein zu verwandeln (vgl. NAGAOKA, Bull. College of Agric. Tokyo **6**. 285; C. **1904**. II. 1430), erwies sich als nicht zutreffend. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan **1**. Nr. 2. 7—36. Oktober 1907.) MACH.

G. Daikuhara, *Über Düngung mit Magnesiumsulfat.* (Vgl. Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan **1**. 23; C. **1906**. I. 1798; MAKI u. TANAKA, Bull. College of Agric. Tokyo **7**. 61; C. **1906**. II. 548 u. NAKAMURA, Landw. Jahrbb. **34**. 141; C. **1905**. I. 895.) Nach vergleichenden Verss. auf einem mit gelöschtem Kalk überkalkten, humosen Lehmboden mit Gerste war das krystallinische Sulfat die wirksamste Mg-Verb. zur Regelung des Kalkfaktors. Das Salz wirkte am besten als Kopfdüngung in alljährlichen kleinen Gaben. Der Wrkg. von 100 Tln. feingepulvertem Magnesits kam die von 1 Tl. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, als Kopfdüngung gegeben, und von 10 Tln. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, wenn sie mit dem Boden gemischt wurden, gleich. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan **1**. Nr. 2. 81—86. Oktober 1907.) MACH.

G. Daikuhara, *Über den Einfluß der Löslichkeit auf die Ausnutzbarkeit.* Bei Sandkulturen mit Gerste (s. vorsteh. Ref.) wurde gefunden, daß die zur Regelung des Kalkfaktors nötige MgO-Menge, als $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ gegeben, bei Ggw. von CaO als Carbonat, so klein ist, daß das beste Verhältnis von CaO : MgO wie 60 : 1 wird, während in Wasserkulturen bei Anwendung von Ca und Mg als Nitrat das beste

Verhältnis für Gramineen zwischen 1 : 1 und 2 : 1 liegt. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 87—91. Oktober 1907.) MACH.

G. Daikuhara, *Sind Böden mit einem Gehalt von weniger als 0,02% SO_3 vorteilhaft mit Sulfaten zu düngen?* Die an 3 Böden mit 0,01—0,016% SO_3 durchgeführten Topfverss. haben ergeben, daß der Bedarf von Gerstenpflanzen an S durch die vorhandene SO_3-Menge vollständig gedeckt war. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 135—43. Oktober 1907.) MACH.

S. Uchiyama, *Über die Düngewirkung von Calciumcyanamid unter verschiedenen Bedingungen.* Nach den vom Vf. durchgeführten Verss. ist die Düngewrkg. des *Kalkstickstoffs* sehr von der Rk. der anderen Düngestoffe abhängig; sie ist am höchsten, wenn die Gesamtreaktion des Bodens nahezu neutral ist. Das gleiche gilt für die Wrkg. des *Ammoniumsulfats*, das neben Natriumphosphat besser wirkt als neben Superphosphat. Unter günstigen Bedingungen kommt die Düngewrkg. des Kalkstickstoffs der des Ammoniumsulfats gleich, das jedoch besser wirkt, wenn nur geringe N-Gaben angewendet werden. Auf sandigen Böden war der Kalkstickstoff dem Ammoniumsulfat weit mehr unterlegen als auf lehmigen Böden. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 93—104. Oktober 1907.) MACH.

S. Uchiyama, *Einige Beobachtungen über die Düngung mit Knochenmehl.* Bei Sandkulturen mit Gerste drückte Magnesit wie Kalkstein die Ausnutzbarkeit des Knochenmehles herab; das Verhältnis $CaO : MgO = 2 : 1$ erniedrigte den Ertrag mehr als das Verhältnis 1 : 1. Gips, in ziemlich reichlicher Menge gegeben, wirkte sehr günstig. Bei Ggw. von $NaNO_3$ wurde die Phosphorsäure des Knochenmehles nicht so gut ausgenutzt wie in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$. K_2CO_3 erniedrigte den Ertrag stark, doch war nicht zu entscheiden, ob der Ersatz des Ammoniumnitrats durch $NaNO_3$ oder die durch K_2CO_3 gesteigerte alkal. Rk. die Ursache war. Die Pflanzen zeigten bei Düngung mit Gips ein tieferes Grün, als wenn Carbonate gegeben wurden; es scheint daher auch die B. des Chlorophylls beeinflußt zu werden. Bei Topfverss. auf Sandböden ließen sich größere Unterschiede in der Wrkg. des Knochenmehl-P_2O_5 (N als Nitrat gegeben) nicht erkennen, wenn K_2O als Sulfat oder als Carbonat angewandt wurde. Wie besondere Verss. ergaben, wirkt Kaliumcarbonat lösend auf Knochenmehl und Knochenasche, so daß die wegen der Alkalinität unzweifelhaft vorhandene schädigende Wrkg. des K_2CO_3 durch seine chemische Einw. auf das Knochenmehl (B. von Kaliumphosphat u. $CaCO_3$) aufgewogen wird. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 105—20. Okt. 1907.) MACH.

S. Uchiyama, *Einfluß von Reiswirkung äußernden Verbindungen auf die Ernten unter verschiedenen Bedingungen.* Aus den Ergebnissen ausgedehnter Feld- und Vegetationsverss. leitet Vf. folgendes ab: *Mangan* sowohl wie *Eisen* wirken anreizend auf die Entw. der Pflanzen. Die verschiedenen Pflanzenarten sind verschieden empfindlich. Zuweilen übt die gleichzeitige Anwendung von Mn- u. Fe-Salzen einen günstigeren Einfluß aus, als die Einzelanwendung. Im allgemeinen wirkte $MnSO_4$ besser als $FeSO_4$. Die Reiswrkg. des Mn hängt stark vom Charakter des Bodens und von der Anwendungsweise ab; es wirkt im allgemeinen als Kopfdünger besser wie in Mischung mit der *Düngung*. Auch die Natur des Düngergemisches ist von Einfluß; bei neutral oder nahezu neutral reagierenden Gemischen ist die Reiswrkg. eine viel bessere wie bei alkal. oder sauer reagierenden. Im allgemeinen war eine Gabe von 20—50 kg $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ für 1 ha genügend.

Auch gegen die Anwendung von *Kaliumjodid* u. *Natriumfluorid* sind die verschiedenen Pflanzenarten verschieden empfindlich. Meistens waren 25—500 g KJ,

bezw. 100—1000 g NaF auf 1 ha die geeigneten Gaben. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 37—79. Okt. 1907.) MACH.

T. Imaseki, *Über den Anbau von Astragalus Lotoides.* Die in Japan in Aufnahme kommende Kultur dieser „Genge" genannten Leguminose als Gründüngungspflanze auf Sumpfreisfeldern veranlaßte Verss. über den Einfluß einer Impfung der Saat mit einer Reinkultur der Knöllchenbakterien dieser Pflanze. Die Impfung der Saat rief in der Tat, besonders bei gleichzeitiger Düngung mit P_2O_5 u. K_2O, starke Ertragssteigerung hervor. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 121—23. Okt. 1907.) MACH.

T. Imaseki, *Über den Ertrag von Polygonum Tinctorium unter verschiedenen Bedingungen.* Topfverss. auf einem humosen u. einem sandigen Lehmboden haben ergeben, daß der Ertrag dieser für die Indigoproduktion in Japan wichtigen Pflanze durch das Verhältnis von CaO zu MgO im Boden erheblich beeinflußt wird, und daß das Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 besser wirkt als 3 : 1, wenn der Kalk als gelöschter Kalk oder als $CaCO_3$ gegeben wird. Bei CaO-Düngung in Form von Gips gibt auch das Verhältnis 3 : 1 gute Resultate. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 125—28. Okt. 1907.) MACH.

M. Nakamura, *Über das günstigste Verhältnis von Kalk zu Magnesia für den Maulbeerbaum.* Im Einklang mit früheren Befunden Asos (Bull. College of Agric. Tokyo 5. 495; C. 1903. II. 680) ist Vf. bei Topfverss. zu dem Ergebnis gelangt, daß für den Maulbeerbaum das beste Verhältnis von CaO : MgO = 3 : 1 ist. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 129—33. Okt. 1907.) MACH.

Franz Tangl u. **Stephan Weiser**, *Über den Nährwert verschiedener Ausreuter.* Vff. untersuchten eine Anzahl von *Rückständen der Kleesamen* u. *Luzernereinigung*, die, infolge der verschärften Vorschriften in bezug auf die Anwesenheit von Kleeseide, in großen Mengen sich ansammeln u. eigentlich auf Anordnung des Ackerbauministeriums zu vernichten sind. Über Gewinnung und botanische und chemische Zus. finden sich ausführliche Angaben, ferner Resultate von Fütterungsverss. an Schafen, Schweinen u. Ochsen, aus denen hervorgeht, daß sich die Ausreutermehle am besten als Mastfutter für Ochsen eignen. In besonderen Tabellen finden sich die chemische Zus. der Trockensubstanz, die verdaulichen Nährstoffe u. die Stärkewerte der untersuchten 5 Ausreuter. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Landw. Jahrbb. 37. 106—29. 31/1. Budapest. K. ungar. tierphysiolog. Versuchsstation.) BRAHM.

Stephan Weiser u. **Arthur Zaitschek**, *Fütterungsversuche mit Melasse.* Auf Grund von Verss., bis zu welcher Grenze man bei Ochsen bei einem eiweißreichen Futter die Melassemenge erhöhen kann, und wie groß bei schweren Arbeitspferden die maximale, zuverlässige Melassemenge ist, durch welche konzentrierte Futtermittel mit Vorteil ersetzt werden können, schließen Vff., daß die eiweißsparende Wrkg. der Melasse bei Ochsen in erster Linie auf ihrem Kohlehydratgehalt beruht. Möglicherweise haben aber auch die Amidverbb. der Melasse den N-Ansatz befördert. Vff. verfütterten mit bestem Erfolge 8 kg Melasse auf 1000 kg Lebendgewicht im Gegensatz zu den bisherigen Angaben, die 6 kg nicht überschritten. Bei schwer arbeitenden Pferden wurde Melasse sehr zuträglich gefunden. 4 kg auf 1000 kg Lebendgewicht wurden ausgezeichnet vertragen. Selbst bei langer Fütterung beeinträchtigten die Melassegaben, die bis 5,5 kg gesteigert wurden, nicht im geringsten das Wohlbefinden und die Leistungsfähigkeit der Pferde. Ein Übelstand

besteht nur darin, daß die größeren Melassemengen das Futter zu klebrig machen. (Landw. Jahrbb. **37**. 130—49. 31/1. Budapest. K. ungar. tierphysiolog. Versuchsstation.) BRAHM.

A. Zaitschek, *Über das Blutmehl.* Vf. stellte mit einem von der Deutschen Blutverwertungsgesellschaft Leipzig auf dem Schlachthofe Budapests hergestellten Blutmehl *Fütterungsversuche* an Schweinen an, die ergaben, daß dasselbe in der Mast wachsender Schweine mit sehr gutem Erfolge verwendbar ist, u. zwar um so mehr, da in diesem nach N-Prozenten gehandelten Futtermittel der Marktpreis von 1 kg verdaulichen Proteins in der Regel geringer ist, als in den übrigen Futtermitteln. Die Zus. war nachstehende: W. 16,28%, organische Substanz 81,30%, Asche 2,42%. Rohprotein 80,69%. Reinprotein 78,70%, Rohfett 0,25%. Energie in 100 g 483,0 Calorien. (Landw. Jahrbb. **37**. 172—80. 31/1. Budapest. K. ungar. tierphysiolog. Versuchsstation.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

I. Ssamoilow, *Die Pseudomorphosen nach der Spaltbarkeit.* Vf. beschreibt mehrere Pseudomorphosen, bei denen sich die gute Spaltbarkeit des ursprünglichen Minerals erhalten hat (Cerussit nach Zinkblende u. nach Galenit, Quarz nach Zinkblende etc.). Vielleicht ist diese Beobachtung für verschiedene, regelmäßig Gitterstruktur zeigende Mineralien bedeutungsvoll. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 6—8. 1/1. Moskau.) HAZARD.

Georg Wulff, *Über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen.* Eine Antwort auf die Ausstellungen, welche WYROUBOW (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 94; C. **1907**. II. 625) an Vfs. Monographie (Ztschr. f. Krystallogr. **42**. 558; C. **1907**. I. 497) veröffentlicht hat. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 282—89. Okt.-Nov. 1907.) HAZARD.

G. Wyroubow, *Einige Worte zu den Beobachtungen des Herrn G. Wulff.* Rückantwort auf die vorstehend zitierte Antwort. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 289—90. Okt.-Nov. 1907.) HAZARD.

R. Nacken, *Über die umkehrbare Umwandlung des Kryoliths.* Ein ungefähr einer Prismenfläche parallel orientierter Schliff ändert beim Erwärmen zunächst nur seine Interferenzfarben, wird aber zwischen 550 und 570° einfach brechend, worauf beim Abkühlen zwischen 560 und 550° der umgekehrte Vorgang stattfindet. Beim Schmelzen sublimiert AlF_3, so daß aus der Schmelze nicht reiner Kryolith, sondern eine an AlF_3 ärmere Mischung sich abkühlt, die zwischen 995 u. ca. 880° fest wird, bei 564° beginnt die Umwandlung u. ist bei 553° beendet, wie ein entsprechender Knick auf der Abkühlungskurve zeigt. Die Abkühlungskurven von Mischungen mit mehr als 75 Mol.-% NaF haben eine jener Kurve ähnliche Gestalt. Mit abnehmendem *Natriumfluoridgehalt* rückt der obere E. herunter, der untere wird stetig bei 874°. Am ausgeprägtesten ist der letztere, wenn im eutektischen Punkt der Beginn der Erstarrung bis auf 874° gesunken ist, dann liegt die Konzentration 10—15 Mol.-% AlF_3 vor. Umgekehrt rückt bei wachsendem NaF-Gehalt die Erstarrungstemperatur bis 995° hinauf u. sinkt die Dauer der eutektischen Krystallisation bis auf Null. Nach den Umwandlungsvorgängen liefert das System NaF—$3\,NaF \cdot AlF_3$ einen Erstarrungstypus für beschränkte Mischbarkeit. Auf den Abkühlungskurven der NaF-reichen Mischungen tritt bei 553° ein Haltepunkt auf, unterhalb desselben existieren nur Konglomerate aus NaF u. monoklinem Kryolith,

Mischbarkeit scheint zu fehlen. Mischungen mit mehr als 25 Mol.-% AlF_3 konnten wegen starker Sublimation nicht untersucht werden. Nach alledem liegt die umkehrbare Zustandsänderung des Kryoliths bei ca. 570°, dabei wird die monokline Modifikation regulär. Diese mischt sich mit NaF, die monokline nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 38—40. 15/1. Göttingen.) HAZARD.

O. Mügge, *Über einige Demonstrationsversuche an Leucit, Kryolith, Perowskit, Gadolinit, Quarz und Quarzglas mit dem Lehmannschen Erhitzungsmikroskop.* Vf. schützt das Instrument nicht durch Wasserkammern, sondern mit einer Platte von Quarzglas, fertigt auch daraus oder aus Platindrahtnetz die Objektträger u. beobachtet so noch das Schmelzen des Oligoklases. Beim *Leucit* wird das Isotropwerden demonstriert, doch verschwinden die Spuren der erst vorhandenen Lamellen nicht ganz, was vielleicht auf orientierte Stellung der niedriger symmetrischen Modifikation zur regulären hindeutet. — *Kryolith* wird plötzlich isotrop, die Umwandlung ist reversibel, aus dem Schmelzfluß erhält man schneesternähnliche, isotrope Krystallskelette, doch wird bald die ganze M. trüb. — Beim *Perowskit* wurde erhebliche Änderung der Doppelbrechung konstatiert. — *Gadolinit* in amorphen Stücken läßt von den Rändern und von Sprüngen aus die Entglasung gut erkennen. — *Quarz*plättchen parallel der optischen Achse lassen sich auf dem Platinnetz meist wiederholt in β-Quarz umwandeln. — *Quarzglas* enthält meist noch scharf umgrenzte Splitter von Quarz, um die sich infolge von Spannungen lebhafte Interferenzfarben zeigen. Die Doppelbrechung verschwindet in einer kräftigen Gebläseflamme und kehrt beim Abkühlen zurück. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 34—38. 15/1. Königsberg i. Pr.) HAZARD.

L. Milch, *Über den Kaolinit von der National Belle Mine bei Silverton, Colorado.* Zahlreiche sorgfältige Beobachtungen sprechen für das monokline System auch dieses Kaolinits, das REUSCH angezweifelt, KASAI aber (Inaug.-Diss. München **1896**) bereits nachzuweisen gesucht hat. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 1—3. 1/1. Greifswald.) HAZARD.

Waldemar T. Schaller, *Notis über Powellit und Molybdit.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 71—75. — C. **1908**. I. 62.) ETZOLD.

Robert Fluhr, *Die Eisenerzlagerstätten Württembergs.* Eine geologisch-bergwirtschaftliche Studie der Brauneisensteingänge im Buntsandstein u. der besonders wichtigen oolithischen Toneisensteine des braunen Jura β. Analysen, zahlreiche Literaturangaben u. ein historischer Rückblick sind beigegeben. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 1—23. 27/1.) ETZOLD.

W. Maucher, *Die Erzlagerstätte von Tsumeb im Otavibezirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas.* Die Lagerstätte befindet sich in devonischem Kalkstein, besteht im liegenden Teil aus dolomitisch-lettigen Erzmassen, während besonders in der Mitte und im Osten im Hangenden sich ein sandsteinartiger Körper dazwischen schiebt u. ist namentlich reich auf der Grenze zwischen Dolomit u. Sandstein. Die Erze sind teils primäre sulfidische, teils oxydische, teils auch noch weiter veränderte. Im Osten herrschen bleireiche, im Westen Kupfererze vor. Bleiglanz, Kupferglanz, Enargit, Stibioluzonit und Zinkblende sind die wichtigsten primären Erze. Vf. rechnet die Lagerstätte zu den magmatischen Ausscheidungen und stellt derselben namentlich auch in bezug auf die Verhüttung ein günstiges Prognostikon. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 24—32. 27/1. Freiberg.) ETZOLD.

Rudolf Delkeskamp, *Das Kupfererzvorkommen zu Riparbella (Cecina) in der Toskana.* In unregelmäßigster Weise vergesellschaftet treten Serpentin (mit u. ohne Diallag), Diabas u. Gabbro (Eufotide) auf, wobei ursprünglich der Serpentin das Liegende gebildet zu haben scheint. Das Erz (namentlich Kupferkies) hat sich in Zersetzungszonen, die lokal aus den genannten drei Gesteinen bestehenden Reibungsbreccien ähneln, in wechselvollster Weise angereichert. Mehrere Kupferkies- und Buntkupfererzanalysen sind beigegeben. Zum Vergleich werden ähnliche italienische Erzlagerstätten kurz geschildert. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 393—437. 28/12. 1907.) ETZOLD.

C. H. Warren, *Beiträge zur Geologie von Rhode Island. Petrographie und Mineralogie des Iron Mine Hill, Cumberland.* Die Gemengteile des Cumberlandit (Rhodose) werden eingehend beschrieben. Der Feldspat ist Ab_1An_1 bis Ab_3An_4, der Olivin *Hyalosiderit* mit der Zus. 1 u. D^{20}. 3,728, das Erz bildet ein Netzwerk durch das Gestein u. besteht hauptsächlich aus einer innigen Verwachsung von Magnetit u. Ilmenit, mit denen als letzter Gemengteil schließlich Spinell (Pleonast) verbunden ist. Zunächst scheinen sich die Feldspate ausgeschieden zu haben und randlich wieder angegriffen worden zu sein, als die 85% des Ganzen ausmachenden Olivine u. Erze fest wurden. Die Analyse führt auf die mineralische Zus. 0,56 Orthoklas, 9,23 Labrador (Ab_3An_4), 46,08 Olivin (Hyalosiderit), 20,65 Magnetit, 18,63 Ilmenit, 3,55 Spinell, 1,15 Sulfide. Intensive Umwandlungsvorgänge haben zu einem chloritischen und einem aktinolithischen Typus von metamorphen Gesteinen geführt, bezüglich deren Beschreibung auf das Original verwiesen sei. Von Kluftmineralien seien *Aktinolith* (Analyse 2), Klinochlor u. *Hortonolith* (Analyse 3 u. 4, D^{20}. 4,054) genannt. — Bei der *Analyse* des Cumberlandits (siehe im Original) macht der *hohe Ti-Gehalt* Schwierigkeit, Vf. erzielte mit folgender von FAY angegebener Methode ausgezeichnete Erfolge und empfiehlt besonders genaue Beobachtung der Einzelheiten: 0,4—0,6 g des Erzes werden mit dem 6—8fachen Gewicht Natriumcarbonat geschmolzen und die in h. W. erhaltene Lsg. filtriert. Der Rückstand wird mit 25 ccm Natriumcarbonatlsg. gekocht u. das auf dem Filter verbleibende wiederholt mit verd. Natriumcarbonatlsg. ausgewaschen. Hierauf wird das Filter mit dem Rückstand im Platintiegel bei niedriger Temperatur verascht u. der Rückstand mit der 12—15fachen Menge trocknen Kaliumdisulfats ½ Stunde geschmolzen, wobei die Temperatur so niedrig gehalten wird, daß S-Dämpfe nur beim Heben des Deckels aufsteigen. Hierauf wird die mit dem Platindraht vom Tiegel gelöste Schmelze so lange in 200 ccm k. W. mit 100 ccm schwefeliger S. gehangen, bis sich in der Kälte alles gelöst hat. Nun wird, falls es nötig ist, filtriert, zur Lsg. 125 ccm Essigsäure gebracht und auf 800 ccm verdünnt. Dann fügt man 20 ccm Natriumacetat, in wenig W. gelöst, zu, und kocht 3—5 Min. lang, nachdem man kurz vor Erreichen des Siedepunktes noch 25 ccm schwefelige S. hinzugebracht hat. Nach halbstdg. Stehenlassen in der Wärme wird mittels einer Röhre durch ein 9 cm-Papier filtriert und der Rückstand mit 5%ig. Essigsäure ausgewaschen, bis das meiste Sulfat entfernt ist. Dann wird das Papier verascht und der Rückstand erneut mit Kaliumdisulfat geschmolzen. Man verfährt genau wie vorher, wäscht sorgfältig aus, glüht schließlich und wiegt den Rückstand als TiO_2. In dem nach dieser Methode er-

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Unl.
1.	37,16	0,07	—	0,12	31,38	0,40	Sp.	31,16	—	—	—	—
2.	56,00	Sp.	1,00	0,10	7,14	0,10	14,03	20,52	Sp.	0,50	0,80	0,34
3.	33,27	Sp.	—	0,37	49,32	1,50	—	16,08	—	—	nicht best.	—
4.	33,94	—	—	—	47,32	4,32	—	13,74	—	—	0,48	—

mittelten TiO_2 fand sich nur 0,01 Fe. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 12 bis 38. Jan. Boston [Mass.].) ETZOLD.

O. Mügge, *Sandstein mit Flußspatzement.* Das noch nicht bei Sandsteinen beobachtete Flußspatzement wurde an einem nordischen Geschiebe nachgewiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 33—34. 15/1. Königsberg i. Pr.) HAZARD.

H. Potonié, *Eine Klassifikation der Kaustobiolithe.* Vf. teilt die Kaustobiolithe in 1. Sapropel-(Faulschwamm-)Bildungen, 2. Humusbildungen, 3. Liptobiolithe. Das Wesentliche über diese verschiedenen Gebilde ist bereits in Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 180; C. **1907**. II. 555 enthalten. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin. **1908**. 154—65. [6/2.*] Berlin.) ETZOLD.

H. Potonié, *Über recente allochthone Humusbildungen.* Vf. konnte am Bodensee und in den Kalkalpen feststellen, daß sowohl frische, wie bereits zersetzte Pflanzenreste gewandert sind und sich an sekundärer Stelle angehäuft haben (Schwemmhumus und Schlämmhumus). Er betont aber, daß solche Fälle von Allochthonie gegenüber der Unmasse autochthoner Bildungen in den Mooren gar nicht ins Gewicht fallen, und daß das bei den fossilen Kohlen ganz ebenso der Fall ist. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 48—57. [16/1.*] Berlin.) ETZOLD.

Edwin E. Howell, *Beschreibung des Williamstownmeteoriten.* Das mittelkörnige, oktaedrische Eisen wiegt 31 kg und hat D. 8,1. TASSIN wies Kamazit, Taenit, Plessit, Troilitkugeln (teilweise mit Schreibersitumrandung) nach und fand:

Fe	Ni	Co	Cu	Cr	P	S	C	Si	Summe
91,54	7,26	0,52	0,03	0,05	0,12	0,17	0,004	Sp.	99,694.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 49—50. Januar.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Ernst Bornemann, *Wägen auf analytischen Wagen mit nicht metallischen Wagschalen.* Vf. bespricht die beim Wägen von gläsernen Gegenständen, wie leere Kölbchen, Trockengläschen etc. auf analytischen Wagen mit Wagschalen aus mattiertem Glase oder dergl. oftmals zu beobachtenden empfindlichen Störungen der Wage, die ausschließlich auf elektrischen Erscheinungen beruhen. Diese elektrischen Störungen lassen sich vermeiden, wenn man beide Schalen mit einem dünnen Metallblech, Kupferblech oder dergl. bedeckt oder die auf den betreffenden Gegenständen hervorgerufene Elektrizität zuvor ableitet, was z. B. durch sanftes Berühren, bezw. Bestreichen mit einer Hand leicht geschehen kann. Vf. empfiehlt, analytische Wagen ausschließlich mit Metallschalen in den Handel zu bringen, bezw. geeignete Vorkehrungen zu treffen, die elektrische Störungen zu vermeiden imstande sind. (Chem.-Ztg. **32**. 125—26. 5/2. Berlin.) VOLLAND.

G. Jakob, *Wasserbestimmungsapparat.* Die Hauptvorteile dieses App. (Abbildung im Original) bestehen in der Verwendung von trockner Luft, der Konstanz der Trockentemperatur, dem geringen Platzaufwand, dem minimalen Gasverbrauch und der Abkürzung der Trockendauer. Der App. (D.R.G.M. 305368) wird von H. LEHR, Isenburg, u. J. GEISSEL, Apparatebauanstalt, Frankfurt a. M., hergestellt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 74—75. 1/2.) VOLLAND.

V. Samter, *Ein neuer Apparat für kontinuierliche Gasanalyse.* Bei dem von

SCHLATTER & DEUTSCH, Budapest, ganz aus Metall konstruierten App. (Abbildungen im Original) wird ein bestimmtes Volumen des zu analysierenden Gases abgemessen, die absorbierbaren Bestandteile durch eine Absorptionsflüssigkeit absorbiert u. die Volumenabnahme gemessen. Während aber bei „Ados", „Monopol" und „Ökonograph" das Gas angesaugt wird u. die Volumenabmessung durch ein kompliziertes Ventilsystem geschieht, bedient sich der *„Coometer"* genannte neue App. einer durch Transmission getriebenen Kolbenpumpe, die das Gas ansaugt und durch die Absorptionsflüssigkeit drückt. Der beliebig hohe Druck gestattet, das Gas durch feine Öffnungen gegen den Druck der Fl.-Säule zu treiben und ermöglicht so eine sehr rasche Absorption. Eine Erneuerung der Fl. ist nur selten nötig. Der kompendiöse, direkt am Kessel anzubringende App. ist mit einer Registriervorrichtung versehen und wird von MICHAEL PAL & Co., London SW., hergestellt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 73—74. 1/2.) VOLLAND.

L. Lewin und **A. Miethe**, *Ein Apparat zur Demonstration der ultravioletten Absorptionslinie des Blutes.* Um die Blutabsorption an der Grenze von Violett u. Ultraviolett demonstrieren zu können, wird folgende Einrichtung empfohlen. Dicht neben dem Zirkonbrenner, als Lichtquelle, wird der Spalt aufgestellt, auf den das Licht des Brenners durch ein Reagensglas konzentriert wird, das mit der äußerst stark verd. Blutlsg. gefüllt ist. Die Brennlinie des Reagensglases soll genau in die Ebene des Spaltes fallen. Als Projektionsobjektiv kann jede kurzbrennweitige, lichtstarke photographische Linse dienen. Hinter derselben findet ein genügend großes Prisma aus leichtem Flintglas mit höchstens 60° brechendem Winkel Aufstellung. Die Einstellung der Projektionslinse wird so bewirkt, daß ein scharfes Bild des Spektrums von etwa 8 cm Länge entsteht. Fängt man das Spektralbild auf einem gewöhnlichen Röntgenschirm auf, so sieht man die Blutlinie deutlich innerhalb des durch Fluorescenzlicht erleuchteten ultravioletten Teiles des Spektrums. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 161—62. 22/1.) ROSA.

Léonce Fabre, *Die in der Industrie gebräuchliche Bestimmungsweise des Kohlensäureanhydrids in den Gasen, seine automatische Analyse und die Registrierung der Resultate.* Vf. gibt zuerst in einer Tabelle einen Überblick über die Verhältnisse, die bei einer Feuerung je nach dem CO_2-Gehalt der Verbrennungsgase bestehen in bezug auf die überflüssige Luftzufuhr, auf den Wärmeverlust u. auf den Prozentsatz der ungenutzt verlorengehenden Kohle. Des weiteren werden die verschiedenen in der Technik in Verwendung befindlichen Absorptionsapp. angeführt, besonders werden 2 Modelle des mit automatischer Registriervorrichtung versehenen *Kohlensäurebestimmungsapparates* Ados (Aachen) an der Hand einer Reihe von Skizzen genau beschrieben. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 361—66. 3/11.; 396—400. 1/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

Thomas Weatherill Harrison und **Frederick Mollwo Perkin**, *Titration von Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure.* Vff. zeigen, daß für genaue Bestst. die Titration mit Permanganat nur bei Abwesenheit von Salzsäure benutzt werden kann; bei Ggw. kleinerer Mengen Salzsäure ist die Zugabe von Mangansulfat oder Phosphorsäure von Vorteil, ohne daß dabei absolut genaue Resultate erhalten werden. (The Analyst **33**. 43—47. Februar 1908. [4/12.* 1907].) DITTRICH.

Edward H. Keiser und **Le Roy Mc Master**, *Über den Nachweis von Ozon, Stickstoffperoxyd und Wasserstoffperoxyd in Gasgemischen.* Die Mittel, die bisher vorgeschlagen worden sind, um O_3, N_2O_4 u. H_2O_2 in Gasgemischen nachzuweisen, sind entweder für diesen Zweck ungeeignet oder schwer zugänglich. Vff. fanden,

daß $KMnO_4$ auch in sehr verd. Lsgg. durch *Ozon* nicht entfärbt wird, während sowohl N_2O_4, als auch H_2O_2 augenblicklich reduzieren. Um die Ggw. von Ozon in Gasgemischen nachzuweisen, die gleichzeitig die beiden anderen Stoffe enthalten, ist es deshalb nur erforderlich, die Gase durch eine $KMnO_4$-Lsg. zu leiten. N_2O_4 und H_2O_2 werden zurückgehalten, während Ozon hindurchgeht u. mittels KJ u. Stärke nachgewiesen werden kann. Für den Nachweis von N_2O_4 kann man den Umstand verwerten, daß O_3 und H_2O_2 beim Durchstreichen einer mit gepulvertem MnO_2 gefüllten Röhre zers. werden, während N_2O_4 unverändert bleibt. Leitet man das die Röhre verlassende Gas in verd. $KMnO_4$-Lsg., so gibt sich die Ggw. von N_2O_4 durch Entfärbung der Lsg. zu erkennen. Eine noch empfindlichere Probe auf N_2O_4 besteht darin, daß man das O_3 und H_2O_2 enthaltende Gasgemisch direkt in reine, aus metallischem Na und nitritfreiem W. hergestellte NaOH-Lsg. einleitet u. dann die Lsg. in bekannter Weise mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin auf die Ggw. von Nitriten prüft. *Wasserstoffperoxyd* kann bei Ggw. von O_3 und N_2O_4 dadurch nachgewiesen werden, daß man das Gasgemisch in eine Lsg. von Kaliumferricyanid und $FeCl_3$ einleitet. Die gelbbraune Lsg. wird grün und schließlich, wenn mehr H_2O_2 hindurchgeht, blau. — Die B. von Berlinerblau ist für H_2O_2 charakteristisch und wird, wie Vff. festgestellt haben, durch O_3 oder N_2O_4 nicht hervorgerufen. Diese Probe ist empfindlicher als die Probe mit TiO_2 und H_2SO_4.

Vff. haben die angegebene Methode an Gasgemischen erprobt, die dargestellt wurden: 1. durch Verbrennen von H_2 in Luft, 2. durch stille elektrische Entladungen in Luft und O_2, 3. durch die Einw. von kons. H_2SO_4 auf BaO_2, 4. durch die langsame Oxydation von P in feuchter Luft, und 5. durch die Einw. des elektrischen Flammenbogens auf Luft. In dem nach der ersten Methode dargestellten Gasgemisch wurde die Ggw. aller drei Substanzen nachgewiesen. Gereinigte Luft, die ein SIEMENSsches Ozonometer passiert hatte, enthielt weder N_2O_4, noch H_2O_2, sondern nur O_3. Auch in dem aus BaO_2 und kons. H_2SO_4 erhaltenen Gase konnte nur Ozon und außerdem N_2O_4 nur bei Ggw. von etwas Bariumnitrat nachgewiesen werden. Die bei der langsamen Oxydation von P in feuchter Luft entstehenden Gase enthalten O_3 und N_2O_4, aber kein H_2O_2, und in dem bei der Einw. des elektrischen Flammenbogens auf Luft gebildeten Gasgemisch wurde N_2O_4, eine Spur O_3 und etwas H_2O_2 nachgewiesen. Schließlich wird gezeigt, daß die Methode genügend empfindlich ist, um die Ggw. von O_3 in der atmosphärischen Luft nachzuweisen. (Amer. Chem. Journ. **39**. 96—104. Jan. 1908. [April 1907. St. Louis. Washington Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

T. J. Brewster, *Analyse von rauchender Schwefelsäure.* Zur Analyse von rauchender H_2SO_4 empfiehlt Vf., die in der LUNGEschen Pipette abgewogene Menge H_2SO_4 durch ein enges Glasrohr, das in dem unteren Teil seitlich ausgebogen ist, in einen kleinen Erlenmeyerkolben, der 15 ccm W. enthält, einfließen zu lassen. Durch das seitlich gebogene Rohr wird ein Herausspritzen vermieden. Die Glasröhre ist mit etwas W. nachzuspülen, um darin vorhandene Dämpfe zu absorbieren. Die Analysen stimmen innerhalb 0,05%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1376. Sept. 1907. Pinole. California. E. J. DU PONT DE NEMOURS POWDER Co.) BRAHM.

Angelo Casolari, *Über das Verhalten und die Anwendung von Thioschwefelsäure in der volumetrischen Analyse.* Vorläufige Mitteilung. Vf. folgert aus seinen Unterss.: a) Die Zers. der Thioschwefelsäure beginnt tatsächlich von dem Augenblicke an, wo sie aus den Salzen freigemacht wird. In großer Verdünnung geht die Zers. ziemlich langsam vor sich. Natriumthiosulfat kann daher in saurem Medium wirksame Anwendung für die volumetrische Analyse finden. b) Die Erscheinung des Opalescierens wird immer durch sehr kleine Mengen von freiem

Schwefel bedingt, der höchst wahrscheinlich infolge einer Zustandsänderung die molekulare Form angenommen hat. c) Die infolge der Ggw. von freiem S opalescierenden Fll. werden klar unter Neubildung von Thioschwefelsäure auf Zusatz von SO_3-Ionen oder Verarmung an H-Ionen. d) Die Lagg. von Thioschwefelsäure, alkal. gemacht u. dann schwach angesäuert, können bemerkenswerten Geruch nach H_2S aufweisen; dasselbe tritt für Thiosäuren ein, die S freimachen. (Gaz. chim. ital. 37. II. 601—8. 31/12. [August.] 1907. Reggio nell' Emilia. Städt. chem. Lab.)
ROTH-Cöthen.

A. Casolari, *Die quantitative Bestimmung der Brom- und Jodsäure mittels Thioschwefelsäure.* Nach Vf. lassen sich *Brom-* u. *Jodsäure* sehr genau volumetrisch in saurem Medium mittels Natriumthiosulfat bestimmen, dessen Überschuß man mit Jod titriert. Das Verf. kann zur Titration der Lagg. von $Na_2S_2O_3$ u. J, ausgehend von $KBrO_3$- u. KJO_3-Lagg. dienen u. ganz allgemein zur volumetrischen Best. in der Kälte leicht reduzierbarer Verbb. Die Rk. verläuft nach dem Schema:

$$6H_2S_2O_3 + HJO_3 = 3H_2S_4O_6 + HJ + 3H_2O,$$

d. h. *Tetrathionsäure* entsteht in fast theoretischer Menge. Die Rk. geht stets unter Entw. von H_2S-Gas vor sich, wohl nach der Gleichung:

$$H_2S_4O_6 + HJO_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + HJ + H_2S,$$

doch ist die B. von H_2S nur sekundär u. geht nur in geringem Grade vor sich. Ein Polythionat mit m-Atomen Schwefel gibt auf Zusatz von H_2O_2 und NaOH m — 1 Mol. H_2SO_4 u. kann daher titriert werden, entsprechend dem Schema:

$$Na_2S_mO_6 + (3m - 5)H_2O_2 + (m - 1)H_2O = Na_2SO_4 + (m - 1)H_2SO_4 + (3m - 5)H_2O.$$

Man verfährt zur Best. der Thiosäure in der Weise, daß die zu prüfende Fl. völlig neutralisiert, mit H_2O_2 versetzt, dann neutralisiert, mit einem bekannten Volumen $^1/_{10}$-n. NaOH behandelt, $^1/_2$ Std. etwa auf dem Wasserbade erhitzt und der Überschuß von NaOH dann mit S. zurücktitriert wird. (Gaz. chim. ital. 37. II. 609—18. 31/12. [August.] 1907. Reggio nell' Emilia. Städt. chem. Lab.)
ROTH-Cöthen.

B. Neumann, *Die direkte Verbrennung des Kohlenstoffs in Stahl und Ferrolegierungen.* Die Verbrennung des C kann entweder in Porzellan- oder Pt-Röhren, oder in besonderen *Verbrennungstiegeln* geschehen, letztere werden vielfach in Amerika verwendet, und Vf. beschreibt einige Arten derselben: Der SHIMERsche Tiegel besteht aus einem Pt-Tiegel und einer Metallhaube mit Wasserkühlung, durch welche O ein- und austritt. Während SHIMER noch hinter dem Tiegel zur Vervollständigung der Verbrennung ein besonderes CuO-Rohr vorsieht, befindet sich bei dem EIMERschen Tiegel im Innern ein kleiner Behälter mit CuO, durch welchen die aus dem Tiegel abziehenden Gase streichen müssen. Beim EIMERschen Tiegel sind alle Gummidichtungen und Verbb. vermieden, entweder durch Schliff u. Gewinde oder durch Kitt. Eine neuere Form hat auch keine Haubenkühlung mehr. Der AUPPERLEsche Tiegel hat zwar Dichtung und Wasserkühlung, er führt aber die Gase durch ein glühendes Pt-Rohr, in welchem noch einige Pt-Drähte stecken, und vermeidet so das CuO. — Bei der Verbrennung tritt der reine O durch einen Tropfenfänger in den Tiegel, durchstreicht das Kühlrohr, ein $CaCl_2$-Rohr u. einen mit Kalilauge gefüllten LIEBIGschen App. oder ein Natronkalkrohr. Zur Ausführung einer C-Best. im Stahl löst man 1 g in 60 ccm Kupferammoniumchlorid, filtriert durch einen GOOCHschen Tiegel, wäscht, trocknet bei 125° 15—30 Minuten, setzt den Tiegel in den Verbrennungstiegel u. erhitzt unter Einleiten von O auf helle Rotglut. Man

läßt 100—150 ccm O oder Luft in der Minute hindurchtreten. Die eigentliche Verbrennung soll in 5 Minuten beendigt sein, es wird natürlich länger erhitzt u. dann die CO_2 durch Luft verdrängt. Bei Ferrochrom und anderen Ferrolegierungen mischt man ca. 0,2 g des feinst gepulverten Materials in einem dünnen Porzellantiegelchen mit ca. 2 g Bleichromat oder anderen Oxydationsmitteln, und setzt das Tiegelchen in den Verbrennungstiegel.

Die Best. läßt sich auch in einem nur außen glasierten Porzellanrohr im elektrisch geheizten Ofen (W. C. Heraeus, Hanau) ausführen. Das Rohr dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu verbrennenden Substanz, hinter dem Schiffchen folgt CuO oder Pt-Quarz oder aufgerolltes Pt-Drahtnetz. Verss., die Erhitzung des Rohres in einem mit Kryptol beschickten Ofen vorzunehmen, schlugen fehl. Dagegen bewährte sich eine andere Modifikation des Pt-Widerstandsofens. Vf. verwendete einen solchen, welcher im Innern des Heizrohres die Pt-Leitung trägt, auch hier wird ein Porzellanrohr durch die Öffnung geschoben. Der Gang der Verbrennung ist folgender: Zunächst wird der Ofen angeheizt, bis in ca. $^1/_2$—1 Stunde die durch vorherige Eichung ermittelte Stromstärke erreicht ist, dann schiebt man das Schiffchen ein, erhitzt noch $^1/_2$ Stunde und leitet langsam ca. $^3/_4$ Stunde O darüber, die Temperatur muß auf mindestens 1000° gehalten werden. *Ferrowolfram*, *Ferrovanadium*, *Ferrotitan* läßt sich so ohne weiteren Zusatz im Schiffchen behandeln, andere Ferrolegierungen erfordern aber unbedingt den Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Mennige, Bleioxyd, Bleichromat (Bleisalze sind wenig geeignet), Kupferoxyd, Wismutsesquioxyd oder Eisenoxyd. Von den erstgenannten Ferrolegierungen nimmt man ca. 1 g, von Ferrochrom, Ferrosilicium etc. 0,2—0,5 g; letztere werden noch mit der 5—10fachen Menge des Oxydationsmittels vermischt. Bei *Ferromolybdän*, welches häufig S-haltig ist, schaltet man hinter das Porzellanrohr ein Röhrchen mit Chromsäure ein. (Stahl u. Eisen **28**. 128—31. 22/1. Darmstadt.) Heiduschka.

M. M. Pattison Muir, *Volumetrische Bestimmung des Eisens in Ferriverbindungen.* Man bringt ein gemessenes Volumen der Eisenlsg. in eine Flasche, welche durch einen Kork mit durchgehender, ausgezogener Glasröhre geschlossen werden kann. Eine gemessene Quantität, ca. 200 ccm verd. H_2SO_4 und ca. 20 g granuliertes Zn wird hinzugesetzt und erhitzt, bis eine kräftige H_2-Entw. einsetzt, dann wird zeitweilig umgeschüttelt, bis die Reduktion vollendet ist. Nunmehr setzt man 100 ccm einer fast gesättigten Lsg. von $HgCl_2$ hinzu, schüttelt um und kühlt ab. Dadurch wird die Rk. zwischen dem nicht gel. Zn u. H_2SO unterbrochen und die Lsg. kann ohne weiteres mit $KMnO_4$-Lsg. titriert werden. (Chem. News **97**. 50. 31/1. [16/1.] Cambridge. Gonville und Caius College Lab.) Meusser.

Arnold William Gregory, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Eisen in Kupferlegierungen.* Ist der Eisengehalt einer Kupferlegierung so gering, daß man zu einer gewichtsanalytischen Best. große Mengen der Legierung anwenden müßte, so kann folgende Methode angewendet werden: Man löst 0,2 g der Legierung in möglichst wenig kons. HNO_3, verdünnt, filtriert, falls sich ein Nd. bildet, u. fällt etwa vorhandenes Pb als Sulfat. Zu dieser Lsg. setzt man 20 ccm einer kons. Natriumacetatlsg., 10 ccm einer 2%ig. Lsg. von Salicylsäure in Eg. u. tropfenweise eine 3%ig. Lsg. von Cyankalium, bis die Farbe der Cu-Lsg. verschwunden und der Nd. wieder gelöst ist. Die in Anwesenheit von Fe rote Lsg. wird passend verd. u. in ein Nesslersches Vergleichsrohr gebracht. In ein zweites Rohr gibt man 20 ccm der Natriumacetat- u. 10 ccm der Salicylsäurelsg., verd. auf annähernd das gleiche Volumen und setzt tropfenweise eine $FeCl_3$-Lsg. von bekanntem Gehalt hinzu, bis die Färbung in beiden Röhren die gleiche ist. Größere

Mengen Wismut stören die Rk.; dagegen haben Zink und Antimon keinen merklichen Einfluß. Nach diesem Verf. können noch 0,00002 g Fe in 0,2 g Legierung nachgewiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 306—7. 20/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 93—95. Jan. 1908. Frodingham. Appleby Iron Works.)

FRANZ.

Emm. Pozzi-Escot, *Qualitativer Nachweis von Nickel mit Hilfe des Ammoniummolybdatdoppelsalzes.* An Stelle des zum Nachweis von Nickel (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 435 u. 1334; C. **1907**. II. 1356; **1908**. I. 673) vom Vf. anfänglich angewandten großen Überschusses des teuren Ammoniummolybdates genügt es auch, entsprechend der Ionentheorie, um das Nickelammoniummolybdat unlöslich zu machen, eine reichliche Menge irgend eines Ammoniumsalzes zuzusetzen. Man verwendet zweckmäßig zur Fällung der neutralen oder schwach sauren Lsg. eine gesättigte NH_4Cl-Lsg., welche nur $^1/_{10}$ des Gewichts Ammoniummolybdat enthält; bei gelindem Erwärmen entsteht bei Ggw. von Ni ein Nd. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 16. 15/1.)

DITTRICH.

G. v. Knorre, *Über die Trennung der Wolframsäure von der Phosphorsäure.* Zur Trennung der Wolfram- von Phosphorsäure verwendet Vf. Benzidinchlorhydrat, welches, wie er schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 783; C. **1905**. I. 901) zeigte, mit ersterer einen auch in schwach salzsaurer Lsg. unl. Nd. gibt, während Phosphorsäure nur in konzentrierteren Lsgg. gefällt wird. Durch Zusatz von Salzsäure läßt sich die gleichzeitige Ausfällung von Benzidinphosphat sehr herabdrücken, nicht aber vollständig verhindern; kocht man aber den Wolframatnd. mit W., so läßt sich das Benzidinphosphat bis auf geringe Mengen fast vollständig entfernen. Zur Trennung versetzt man die auf 300—400 ccm verd. Lsg., z. B. von Phosphorwolframat mit etwa 3 ccm Salzsäure (1,12), kocht auf und fügt Benzidinchlorhydrat im reichlichen Überschuß hinzu. Der nach dem Erkalten abfiltrierte Nd. wird mit verd. Benzidinlsg. (1 : 15—20) ausgewaschen u. zur Entfernung des Benzidinphosphates mit etwa 200 ccm W. ausgekocht. Nach vollständigem Erkalten wird der Nd. wieder filtriert, mit verd. Benzidinlsg. gewaschen und durch Glühen in WO_3 übergeführt, eine grünlichblaue Färbung des Glührückstandes verrät die Beimengung von Phosphat. Nachteilig für diese Methode ist es auch, daß die Filtrate von dem Benzidinwolframat sich durch Ausscheidung von Phosphat trüben, und eine vollständige Fällung daher nicht durch Klarbleiben des Filtrates zu erkennen ist.

Weit besser gelingt eine Bestimmung der Wolframsäure u. auch die Trennung von Phosphorsäure durch Tolidinchlorhydrat. 20 g technisches o-Tolidin werden in W. suspendiert u. nach Zusatz von 28 ccm Salzsäure (1,12) durch Erwärmen in Lsg. gebracht; nach dem Filtrieren wird die Lsg. auf 1 l verdünnt. 10 ccm reichen zur Fällung von 0,22 g WO_3 aus, jedoch ist auch hier das 3—5fache der berechneten Menge anzuwenden. Zum Auswaschen wird diese Lsg. mit der 5 bis 10fachen Menge W. verdünnt. Die Fällung geschieht in der Kälte, im Sommer unter guter Kühlung, da Tolidinwolframat in h. W. etwas l. ist, in schwach salzsaurer Lsg. ohne Zusatz von Schwefelsäure oder Alkalisulfat; Tolidinwolframat läßt sich gut filtrieren, ohne die Poren des Filters zu verstopfen. Da Tolidinphosphate viel leichter l. sind als die entsprechenden Benzidinphosphate, so ist zur Tennung von Phosphor- und Wolframsäure das Tolidinchlorhydrat besser geeignet. Zur Ausführung der Trennung erhitzt man die auf 300—400 ccm verd. Lsg. des Phosphorwolframats nach Zusatz von 3 ccm HCl (1,12) einige Zeit zum Sieden u. fällt noch heiß mit überschüssiger Tolidinlsg. Nach vollständigem Erkalten wird der Nd. abfiltriert, mit verd. Tolidinlsg. gewaschen und im Platintiegel verascht. Zur Entfernung der geringen noch darin enthaltenen Phosphorsäuremengen schmilzt man

ihn mit Soda auf, löst die Schmelze in W., säuert nach Zusatz von Methylorange mit Salzsäure an, fügt außerdem noch 3 ccm HCl (1,12) hinzu und wiederholt die Fällung in einer Verdünnung von 2—300 ccm. Die jetzt erhaltene WO_3 ist vollkommen rein. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 37—57. Jan. 1908. [Aug. 1907.] Charlottenburg.) DITTRICH.

Untersuchungsverfahren *für die Analyse von künstlichen Düngemitteln, von Futtermitteln u. von landwirtschaftlichen Erzeugnissen.* Zusammenstellung der hierfür durch die von Frankreich, Belgien, Luxemburg u. den Niederlanden beschickte u. in Paris am 10. u. 11/7. 1906 abgehaltene Konferenz festgesetzten Verff. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 359—65. 15/9. 1907.) RÜHLE.

J. Lifschütz, *Eine Farbenreaktion auf Cholesterin durch Oxydation.* Die Farbenrkk. u. Absorptionsspektra, welche die ersten (neutralen) Oxydationsstufen des Cholesterins in Eg. durch kons. H_2SO_4 liefern, sind gute Erkennungsmerkmale für Cholesterin. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **50**. 436; **53**. 140—145, C. **1907**. I. 627; II. 1638.) Zweckmäßigste Oxydationsmittel sind die Superoxyde der organischen Säureradikale. Man führt die Rk. aus, indem man einige mg Cholesterin in 2—3 ccm Eg. löst, einige Körnchen Benzoylsuperoxyd hinzufügt u. 1—2mal aufkocht. In der abgekühlten Lsg. erzeugen 4 Tropfen kons. H_2SO_4 beim Durchschütteln ein reines Grün, das entweder sofort oder über Violettrot u. Blau entsteht. Bei unzureichender Menge Peroxyd bildet sich vorwiegend die erste Oxydationsstufe, der *Oxycholesterinäther*, $(C_{26}H_{43}O)_2O$; mehr Peroxyd bewirkt die B. von *Oxycholesterin*, $C_{26}H_{44}O_2$. Den Rk.-Farben dieser Verbb. entsprechen deren sehr charakteristische Absorptionsspektra. Trotzdem daß die Empfindlichkeit der Rk. (in einer Schicht von 12—15 mm 1 : 10000) hinter der der LIEBERMANNschen Cholestolrk. erheblich zurückbleibt, bietet sie andererseits manche Vorteile. Bei der letztgenannten Prüfung entstehen durch Selbsterwärmung bisweilen Nebenrkk., durch die dann häufig nicht nur die Farbe, sondern auch das Spektrum verdeckt wird. Der Absorptionsstreifen der neuen Rk. dagegen liegt mehr in der Mitte des roten Spektralfeldes, zwischen den Linien *C* und *d*, wo er auch bei starken Verunreinigungen gut wahrnehmbar bleibt; zudem ist eine Gefahr für die Entstehung solcher Fremdfärbungen weniger vorhanden, da die Rk. ohne Selbsterwärmung verläuft.

Angesichts der großen Verbreitung der Oxycholesterine, die außer in Knochenmark u. Blut auch im Gehirn u. Pankreasfett vorkommen, ist es wichtig, daß die neue Rk. auch einen quantitativen Überblick gewährt durch colorimetrische oder spektrometrische Vergleichung mit einer Oxycholesterin-Eg.-Lsg. von bekanntem Gehalt. — Die *Benzoate der Oxycholesterine* erhält man durch Aufkochen der Eg.-Lsg. von Cholesterin mit Benzoylsuperoxyd, Eindampfen u. Verjagen der Essigsäure u. zum Teil der Benzoesäure mit A. auf dem Wasserbade; goldgelbe, bernsteinartige Lamellen. Die mit Eg.-H_2SO_4 violett, dann blau reagierende Verb. ist ll. in Bzn. (D. 0,720); die sofort grün werdende swl. darin. — Durch die *kombinierte Cholestolrk.* (LIFSCHÜTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1125) lassen sich geringe Mengen Cholesterin neben Oxycholesterin erkennen. Besonders deutlich zeigt sich die Anwesenheit von Cholesterin, wenn man zu dem bereits braungelb gewordenen Reaktionsgemisch der Eg.-H_2SO_4-Rk. Acetanhydrid setzt; man erhält eine charakteristische LIEBERMANNsche Cholestolrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 252—55. 8/2. [17/1.] Bremen.) JOST.

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel a. Rh., *Methode Goldenberg 1907 zur Bestimmung von Weinsäure in Weinhefe, Weinstein*

und anderen weinsäurehaltigen Rohmaterialien. In Abänderung ihrer 1898 (Ztschr. f. anal. Ch. **37**. 312 u. 382; C. **98**. II. 394) angegebenen Methode zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien bringen Vff. folgende „Methode Goldenberg 1907" für den gleichen Zweck in Vorschlag: 6 g Rohmaterial bei mehr als 45% Totalsäure oder 12 g bei geringerem Gehalt werden mit 18 ccm HCl (1,1) 10 Min. lang digeriert. Nach Überfüllen in ein 200 ccm-Meßkölbchen wird mit destilliertem W. zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm mit einer genauen Pipette in ein 300 ccm-Becherglas abpipettiert, welches 10 ccm K_2CO_3-Lsg. enthält, von welcher 100 ccm 66 g wasserfreiem K_2CO_3 entsprechen. Diese Fl. wird 20 Minuten lang gekocht, bis sich das $CaCO_3$ krystallin abgesetzt hat, in ein 200 ccm-Kölbchen gespült, nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 100 ccm des Filtrats werden hierauf entweder in einem Becherglase oder einer Porzellanschale bis auf 15 ccm eingedampft, noch heiß langsam und unter Rühren mit 3,5 ccm Eg. versetzt und 5 Minuten weiter gerührt. Nach 10 Minuten werden 100 ccm (95%ig.) A. zugefügt, 5 Minuten gerührt, nach weiteren 10 Minuten der Nd. mittels der Saugpumpe abfiltriert und mit A. so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Rk. mehr zeigt, bis 30 ccm des Filtrats, mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, zur Rötung ebensoviel $^1/_5$-n. Alkali verbrauchen, wie die gleiche Menge des zum Auswaschen verwendeten A. Das Filter mit Nd. wird nun in 200 ccm h. W. in eine Porzellanschale gespült, zum Kochen erhitzt und mit $^1/_5$-n. Lauge, welche auf chemisch reinen Weinstein eingestellt ist, unter Verwendung von neutralem Lackmuspapier (von MERCK, Darmstadt oder DIETERICH, Helfenberg) als Indicator titriert. Zur Korrektur ist bei Rohmaterial unter 45% S. 0,80%, für solches von 45—60% 0,30% und für Rohmaterial von 60—70% 0,20%, für höher prozentiges Material nichts von dem erhaltenen Resultat in Abzug zu bringen. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 57—59. Januar.)
DITTRICH.

Vladimir Stanèk, *Bemerkung zu A. Kiesels Arbeit: Versuche mit dem Stanèkschen Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Cholins.* In Entgegnung der Bemerkungen von A. KIESEL weist Vf. darauf hin, daß durch Zugabe von feinverteiltem Jod zu der Kaliumtrijodid-Fällung, der Nd. sich pulverförmig abscheidet. Das Jod verwandelt die ausgeschiedenen ölförmigen Perjodide in offenbar noch jodreichere feste Substanzen, und die Filtration geht glatt vor sich (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **30**. 113; C. **1906**. II. 1054). Das Kaliumtrijodid-Verf. wird sich wohl zur Best. und Isolierung des Cholins und anderer Substanzen auch in kleinen Mengen von Pflanzenmaterial gut bewähren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 354. 28/1. 1908. [14/12. 1907.].)
ROSA.

Bruno Bardach, *Eine neue Reaktion des Eiweißes.* Läßt man Jod auf Eiweißlsgg. in Gegenwart geringer Mengen Aceton einwirken, so bleibt die *B. von Jodoform* aus, und es tritt nach kürzerer oder längerer Zeit ein Nd. von gelben Nädelchen auf. Man gibt auf 5 ccm der nicht zu konz. Fl. 2—3 Tropfen einer ca. $^1/_2$%igen Acetonlsg., hierauf so viel LUGOLsche Lsg., daß Jod in mäßigem Überschuß vorhanden ist (ein Tropfen bis ca. 2 ccm), dann wird NH_3 im Überschuß (ca. 3 ccm) zugefügt und durchgemischt. Zu große oder zu geringe Jodmengen stören die Rk. — Die Beobachtung der gelben Nädelchen erfolgt mikroskopisch nach ca. $^1/_4$—1 stdg. Einw. — Es reagierten Acidalbuminat noch in ca. 0,01%iger, Pepton in ca. 0,03%iger, Casein in 0,005%iger (schwach alkal.) Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 355—58. 28/1. 1908. [24/12. 1907.] Wien. Chem. mikroskop. Lab. von Dr. BARDACH.)
ROSA.

Theodor Koydl, *Zur Clergetmethode.* In eingehender Weise kritisiert Vf. die von F. W. GRAEGER (S. 172) veröffentlichte Arbeit und vertritt die früher geäußerten (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 375—404; C. **1907**. II. 745) Anschauungen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 889—97. 3/2. Nestowitz.) BRAHM.

J. Weisberg, *Über eine Ursache des Irrtums in der Bestimmung des Zuckers der Zuckerrübe durch wässerige Digestion in der Wärme. Die rationelle Digestion.* Digeriert man Rübenschnitzel zum Zwecke der Zuckerbest. in der Wärme mit W., so erhält man etwas zu niedrige Zuckerwerte, wenn man den Kolben erst nach dem Erkalten zur Marke auffüllt; der Fehler ist um so größer, je gröber die Schnitzel zerkleinert sind. Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen: Das doppelte französische Normalgewicht wird mit so viel W. übergossen, daß das Volumen nach Zusatz des Klärungsmittels 160—165 ccm beträgt. Man erwärmt unter häufigem Umschütteln ungefähr 25 Minuten auf 90°, kühlt schnell ab, füllt zur Marke auf und erwärmt nochmals 20—30 Minuten lang. Nach dem völligen Erkalten wird nötigenfalls durch einige Tropfen W. genau auf die Marke eingestellt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 600—2. Dez. 1907.) MEISENHEIMER.

L. Pellet und **Métillon**, *Bestimmung der Stärke in Kartoffeln.* A. Genaue Methode. Unter Modifikation des BAUDRYschen Verf. arbeiten Vff. folgendermaßen: Von etwa 10 Kartoffeln schneidet man würfelförmige Stücke, nimmt davon 100 g, zerpreßt sie gut und wägt von der gut durchgemischten M. 5,37 g für das französische Saccharimeter, 6,62 g für das internationale und 8,65 g für das deutsche in ein Gläschen ab. Diese Preßmasse gibt man in k. W. auf einen Trichter, dessen kurzer Stiel mit Glaswolle verschlossen ist, und wäscht mit 20 ccm k. W. nach. Sodann bringt man den Trichterinhalt in ein 200 ccm-Kölbchen, bringt mit W. auf 100 ccm, gibt $^1/_2$ g Salicylsäure hinzu und erhitzt den Kolben am Rückflußkühler 20 Minuten im $CaCl_2$-Bad auf 110—115°, füllt fast auf 200 ccm auf, läßt erkalten, fügt 1 ccm Ammoniak hinzu, füllt jetzt genau zur Marke auf und polarisiert das Filtrat im 200 mm-Rohr. So erhält man direkt den Stärkegehalt. — B. Schnellbestimmungsmethode. Der hierfür angegebene App. ist im Original nachzusehen. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 9—12. Januar.) DITTRICH.

M. Koebner, *Über die Leysche Honigprobe.* (Vgl. LEY, Pharmaz. Ztg. **48**. 603; C. **1903**. II. 687, und UTZ, Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 993; C. **1907**. II. 359.) Vf. bemerkt, daß die fluorescierende Lsg., die man mit Naturhonig erhält, nichts weiter ist, als eine kolloidale Lsg. von metallischem Ag; verd. man sie entsprechend und sendet mit der Lupe ein Bündel Sonnenstrahlen hinein, so wird man den Verlauf desselben wie bei allen kolloidalen Metallsgg. verfolgen können. Die Rk. wird auch mit jeder vorrätigen Ag-Lsg., die man ohne weiteres ammoniakalisch macht, erhalten. Versetzt man eine Kunsthoniglsg. oder irgendeinen reduzierenden Zucker mit Hühnereiweiß, so erhält man ebenfalls die LEYsche Rk. Wenn wirklich die flüchtigen Aromastoffe des Naturhonigs imstande sind, eine kolloidale Ag-Lsg. zu erzeugen, so wird man die LEYsche Rk. in Zukunft nur mit dem Destillat aus dem fraglichen Honig anstellen dürfen. (Chem.-Ztg. **32**. 89. 25/1.) HEIDUSCHKA.

H. Matthes, *Zur Bestimmung der Kakaorohfaser.* Polemik gegen KÖNIG (S. 678). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 400—3. 8/2. [23/1.].) JOST.

Th. Henkel, *Die Acidität der Milch, deren Beziehungen zur Gerinnung beim Kochen und mit Alkohol, die Säurebestimmungsmethoden, der Verlauf der Säuerung.*

Die Feststellung der Säuerung u. des Säuregrades geschieht mittels der Sinnenprobe, der Gerinnungsproben (Koch- u. Alkoholprobe) und der chemischen Proben (Rk. mit Lackmuspapier, Säurebest. durch Titration). Erstere läßt nur bereits weit vorgeschrittene Säuerung erkennen. Die *Kochprobe* wird angestellt, indem ein dünnwandiges Reagensglas zu einem Viertel mit der Milch gefüllt und diese 1 Min. lang unter Schütteln gekocht wird, die *Alkoholprobe*, indem in ein Reagensglas von etwa 17 cm Länge u. 1,3 cm Weite erst 3,5 ccm A. (bezw. 7 ccm bei der *doppelten* Alkoholprobe) u. dann 3,5 ccm Milch gegeben wird. Tritt nach dem Schütteln nicht sofort Gerinnung ein, wird nach etwa 1 Minute nochmals daraufhin geprüft. Die *Säurebest.* hat Vf. stets nach SOXHLET-HENKEL vorgenommen; es werden 50 oder 100 ccm der Milch in eine Flasche von 200—250 ccm Inhalt eingemessen, mit 2, bezw. 4 ccm 2%ig. Phenolphthaleinlsg. versetzt und mit $^1/_4$-n. NaOH bis zur Rötung titriert. Die auf 100 ccm Milch verbrauchten ccm Lauge sind deren „Säuregrad".

I. Acidität der Milch. Es steht noch nicht ganz fest, welche Bestandteile der frischen Milch an der Acidität beteiligt sind; nach HANNE (Milch-Ztg. 33. 659; C. 1904. II. 1746) ist sie durch die sauren Phosphate bedingt u. steht außerdem in Beziehung zu dem Gehalte an Eiweißstoffen (Casein). Jedenfalls sind hierfür verschiedene Ursachen maßgebend, so daß sich Grenzzahlen für die Milch einzelner Tiere nicht aufstellen lassen. Bei etwa 10000 Einzelbestimmungen schwankte die Acidität, abgesehen von Ausnahmefällen, von 5,5—9 Säuregraden, in 70—80 von 100 Fällen liegt sie bei 7—8 Säuregraden u. man darf bei auffälligen Abweichungen von dieser „normalen" Acidität bei frischer Einzelmilch auf Störungen in der Sekretion schließen (vgl. KONING, Pharmaceutisch Weekblad 41. [1904]; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 289; C. 1905. II. 781). Mischmilch zeigt geringere Schwankungen der Acidität; ist eine Zunahme der ursprünglichen Acidität ausgeschlossen, so sind Schwankungen um mehr als 0,5° bereits auffällig. Bei der dem Vf. zur Verfügung stehenden Herde schwankte die Acidität während eines Jahres nur von 6,8—7,5°. Die Unterschiede zwischen Morgen- u. Abendmilch sind verschwindend klein. Beziehungen zwischen Acidität u. fettfreier Trockensubstanz sind vorhanden, doch besteht weder bei Einzel- noch bei Mischmilch direkte Proportionalität. Die erste u. letzte Milch aus einem Viertel scheint im allgemeinen gleiche Acidität zu haben, dagegen kann diese bei Milch aus den einzelnen Vierteln einer Kuh unter Umständen größere Schwankungen zeigen. Während der Lactationsperiode eines einzelnen Tieres sind regelmäßige Schwankungen der Acidität um 1—2° zu beobachten u. diese nimmt gegen das Ende der Lactation meist ab. Kolostrummilch zeigt sehr hohe Säuregrade (bis 23,6°). Beim Rindern ist gelegentlich Abnahme des Säuregrades beobachtet worden, ebenso nach besonderen Anstrengungen. Krankheiten bewirken Änderungen im Säuregrade, aber nicht immer in gleichem Sinne. Die Einwirkungen des Futterwechsels sind noch nicht ausreichend erforscht.

II. Die Gerinnung der Milch mit Säure. Die Erhöhung der Acidität ist der Säuremenge, die sich entweder in der Milch gebildet hat oder ihr zugesetzt worden ist, genau proportional. Mineralsäuren und organische SS. (Milch-, Buttersäure) verhalten sich gleich. Bei niedriger Temperatur bedarf es zur Gerinnung eines höheren Säuregrades als bei hoher Temperatur, u. zwar liegen hierbei die Verhältnisse bei freiwillig gesäuerter und bei angesäuerter Milch gleich. Die selbständige Gerinnung tritt bei Temperaturen bis 35° etwa bei 30—32 Säuregraden ein. Bei Ausführung der Kochprobe bestehen zwischen gesäuerter und angesäuerter Milch nur geringe Unterschiede in den Säuregraden. Die zur Gerinnung beim Kochen erforderliche Zunahme der Acidität ist weder bei Mischmilch noch Einzelmilch eine konstante Zahl u. allgemeingültige Beziehungen zwischen

ursprünglichem Säuregrad u. dem bei der Gerinnung durch Kochen beobachteten, haben sich nicht ergeben. Mischmilch gerinnt beim Kochen bei 9,75—12,5°, Einzelmilch bei 9,0—15,0°.

III. Gerinnung der Milch mit Alkohol. Je hochprozentiger der A. ist u. je größere Mengen davon verwendet werden, bei um so niedrigerem Säuregrade u. um so intensiver erfolgt die Gerinnung. Bei Verwendung von zu viel und zu starkem A. kann auch frische Mischmilch gerinnen. Mit der gleichen u. doppelten Menge A. von 68 oder 70 Raum-% vermischte frische Mischmilch oder Milch von einzelnen Tieren gerinnt nicht. Die Anwendung von A. von 68 Raum-% ist am zweckmäßigsten. Temperaturen bis 40° üben keine Einw. aus. Der Säuregrad, bei dem dieselbe, sei es freiwillig gesäuerte oder mit S. versetzte Milch mit A. gerinnt, ist fast derselbe; dagegen ist der Säuregrad, bei dem verschiedene Milchproben durch A. gerinnen, nicht konstant. Bei Mischmilch betragen die Schwankungen bis 1,25°; sie gerinnt mit A. von 68 Raum-% bei 8,5 Säuregraden u. mehr, was der bisherigen Annahme entspricht. Bei Einzelmilch zeigen sich größere Unterschiede als bei Mischmilch; es kann sogar frische Einzelmilch (von altmelken Kühen oder Kolostrummilch) mit A. gerinnen. Eine eigentliche Säurebestimmungsprobe ist demnach die Alkoholprobe nicht; sie läßt aber neben der ungefähren Schätzung der Säuerung Veränderungen der Beschaffenheit der Milch erkennen, die der Säuregrad allein nicht anzeigt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 340—69. August. 378—405. September 1907. Weihenstephan.) RÜHLE.

Aug. Hesse, *Die Schardingersche Reaktion zur Unterscheidung roher von gekochter Milch.* Frische Milch besitzt reduzierende Eigenschaften, die aber bei verschiedenen Milcharten individuell verschieden stark sind. Von den beiden Lagg, die SCHARDINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96) verwendet, wird die Methylenblauformalinlsg. (FM) von frischer Milch immer entfärbt, die Methylenblaulsg. (M) nur manchmal; von gekochter Milch werden beide Lagg. nicht entfärbt. Vf. hat durch zahlreiche Verss. dargetan, daß mittels der SCHARDINGERschen Rk. nachgewiesen werden kann, ob eine Milch gekocht war oder nicht, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Milch bis zur Prüfung vor Verunreinigung geschützt aufbewahrt wurde, keine Zerss. erlitten u. der Säuregrad nicht zugenommen hatte. Die Rk. ist also nur dann brauchbar, wenn die Proben normalen Säuregrad zeigen; gekochte Milch mit höherem Säuregrad entfärbt beide Lagg. Es ist demnach auch stets die Best. des Säuregrades nötig. Da die Rk. durch Bakterientätigkeit hervorgerufen wird, die Entfärbungsdauer, für die man 15 Min. als äußerste Grenze annehmen kann, aber auch von der Art der Bakterien u. nicht dem Säuregrad allein abhängig ist, so ist nicht sicher zu sagen, von welchem Säuregrade an bei gekochter Milch Entfärbung eintritt. Nach den Verss. des Vf. scheint sie bis 10° auszubleiben. Die S. als solche ist indes nicht an dem Wiederauftreten der Entfärbungsfähigkeit der Milch beteiligt.

Wird gekochte Milch zu frischer hinzugesetzt, so nimmt mit wachsendem Zusatz die Zeitdauer der Entfärbung zu; z. B. beträgt sie bei einer Versuchsreihe bei 50% Zusatz bereits 21 Min., bei 70% Zusatz ist keine Entfärbung mehr (nach 1 Std.) eingetreten. Im allgemeinen zeigen die Verss., daß, wenn 15 Min. als äußerste Grenze für die Entfärbungsdauer angenommen werden, noch ein Zusatz von 40% erhitzter Milch zu frischer nachgewiesen werden kann. Unter Benutzung beider Farbstofflagg. kann man einen Aufschluß über die Frische einer Milch gewinnen, denn eine ältere Milch mit höherem Säuregrade entfärbt nicht nur die Lag. FM, sondern oft auch die Lag. M, u. es ist, ohne daß bestimmte Grenzzahlen aufgestellt werden können, zu sagen, daß, je näher sich die Entfärbungszeiten beider Lagg. liegen u. je niedriger sie sind, desto älter die Milch ist. Mit W. verdünnte Milch

hat auch an Entfärbungsfähigkeit eingebüßt. Das Alter der Farbstofflsgg. übt keinen Einfluß auf die Entfärbungsdauer aus; Kaliumdichromat u. Kupferammoniaksulfat verhindern die Rk., Formalin erst in größeren Mengen, als zur Milchkonservierung nötig sind. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 49—57. Februar. Güstrow.) RÜHLE.

D. Sidersky, *Milchfettbestimmung.* An Stelle der Kalilauge verwendet Vf. zur Isolierung des Fettes in dem SOXHLETschen Milchfettbestimmungsverf. Schwefelsäure und scheidet dadurch das gesamte Fett ab, während durch das Alkali ein Teil bereits verseift wird. Zu 100 ccm Milch fügt man langsam unter leichtem Bewegen 50 ccm arsenfreie H_2SO_4 von 66° Bé.; hierauf setzt man ebenfalls langsam 50 ccm W. hinzu und kühlt auf 15° ab. Nun gibt man 60 ccm Ä. hinzu, welcher mit Schwefelsäure (1 : 3) behandelt ist, schüttelt einige Male um u. bestimmt nach dem Absetzen D. der Ätherfettschicht bei 15°. Aus einer beigegebenen Tabelle (s. Original) entnimmt man sofort den Fettgehalt pro 100 ccm Milch. Bei genauer Innehaltung der Vorschriften, besonders bei langsamer H_2SO_4 und darauffolgendem Wasserzusatz erhält man sehr gute Resultate. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 22 bis 24. 15/1.) DITTRICH.

C. Carrez, *Bestimmung des Milchzuckers in der Milch.* Zur Vorbereitung der Milch für die Bestimmung der *Lactose* mittels FEHLINGscher Lsg. oder durch Polarisation versetzt Vff. zwecks Klärung u. Ausfällung auch der letzten Spuren Albumin 50 ccm Milch, event. unter Zugabe abgemessener Mengen mit je 5 ccm einer Lsg. von 150 g Ferrocyankalium, bezw. 300 g Zinkacetat im Liter, schüttelt gut um u. filtriert. Die Berechnung des Milchzuckers erfolgt unter Benutzung einer Reihe von Formeln, welche im Original nachzusehen sind. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 17—22. Jan. Lille. Med.-pharm. Fakultät.) DITTRICH.

Hans Kreis, *Einfluß der Ranzidität auf die Baudouinsche Sesamölreaktion.* Vf. bespricht die Arbeit von LAUFFS u. HUISMANN (Chem.-Ztg. 31. 1023; C. 1907. II. 1760). Zuerst gibt er eine Zusammenstellung der bekannten Farbenrkk. des *Sesamöles.* Dann wendet er sich auf Grund seiner Erfahrungen gegen die Ansicht, daß schon eine Ranzigkeit, wie sie in Fetten stets vorliegen kann, imstande sei, die Furfurol-Salzsäurerk. derart abzuschwächen, daß sich so das Sesamöl nicht mehr nachweisen ließe. Ein Sesamöl, daß diese Rk. nicht mehr gibt, mußte schon so verdorben sein, daß es hierzulande kaum mehr zur Herst. von Speisefetten verwendet werden könnte. Ferner hebt Vf. hervor, daß die Ursache dieser Rk. nicht das *Sesamin*, sondern das *Sesamol* ist. Bei Sesamölen, denen das Sesamol künstlich entzogen worden ist, muß freilich die Rk. ausbleiben. — Die BISHOPsche und die BISHOP-KREISsche Verdorbenheitsrkk. treten nicht allgemein mit ranzigen Fetten ein, sondern nur, wenn eine bestimmte Art des Ranzigseins vorhanden ist. Vf. hat mehrfach beobachtet, daß Fette und Öle auch im Dunkeln gebleicht und talgig werden und dann ebenfalls seine Verdorbenheitsrk. zeigen, in allen diesen Fällen handelt es sich nicht um eine wesentliche Säureabspaltung, es zeigte sich, daß Sesamöle mit Säuregraden bis gegen 20 nicht die geringste BISHOPsche Rk. gaben, und daß stark saure Fette sich ebenso der Verdorbenheitsrk. gegenüber verhielten. Talgigsein kann auch gleichzeitig mit hohen Säuregraden vorkommen, aber es braucht dies nicht immer der Fall zu sein. Weiterhin gibt Vf. die Überlegungen an, die seinerzeit zur Entdeckung der BISHOP-KREISschen Rk. führten, die sich zum Teil mit den Ansichten, die LAUFFS u. HUISMANN nachträglich auseinandersetzen, decken.

Zum Schluß werden noch einige Verss. beschrieben, die ergeben, daß *Baumwollsamenöl* auf die Nuancen der Furfurol-Salzsäurerk. einen gewissen Einfluß aus-

übt. Als nicht allgemein zutreffend hält Vf. die Anschauung, daß auch eine Verstärkung der Intensität oder eine Reaktivierung durch das Baumwollsamenöl stattfindet. (Chem.-Ztg. **32**. 87—89. 25/1. Basel.) HEIDUSCHKA.

Géza Austerweil u. **Paul Pacottet**, *Esterbestimmung im Wein.* Das zum Patent angemeldete Verf. besteht darin, daß man zunächst den Wein neutralisiert u. im luftverd. Raum destilliert u. dann im Destillat die Ester durch Verseifung bestimmt. Der hierbei benutzte, im Original abgebildete u. von J. ADNET, Paris, angefertigte *Destillationsapparat* besteht im wesentlichen aus einem mit dem Kühler u. der Vorlage verbundenen CLAISENschen Kolben. Dieser ist in einen zweiten, größeren Kolben, der einen Rückflußkühler trägt, konzentrisch eingeschmolzen. In dem inneren Kolben befindet sich der zu destillierende Wein, in dem Zwischenraume zwischen beiden Kolben Ä. oder Bromäthyl als Heizflüssigkeit. Das Ganze wird auf dem Wasserbade erwärmt. Die Vorlage wird mit Eis und Kochsalz gekühlt. Man destilliert binnen ca. 20 Min. 100—250 ccm Wein bei 60 mm Druck, bis ca. ein Drittel der Fl. (vgl. PACOTTET, Vinification, II. Edit. 1908) übergegangen ist, kocht das Destillat 1 Std. lang mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. KOH am Rückflußkühler u. titriert mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 zurück. Die Ester werden als Äthylacetat berechnet. (Chem.-Ztg. **32**. 112—13. 1/2. Paris. Inst. Nation. Agronom., Lab. de Viticult.) HAHN.

L. Mathieu, *Verkaufswert der Weine und ihr Gehalt an flüchtigen Säuren.* (Vgl. Rev. intern. des falsific. **20**. 42. 95; C. **1907**. II. 488. 1557.) Die Grenzen des *Gehalts an flüchtigen Säuren* im normalen Wein werden sehr verschieden angenommen; häufig werden schon Weine mit wenig über 1 g Essigsäure im Liter als mit einem Stich behaftet angesehen. Nach Ansicht des Vfs. läßt sich eine für alle Weine gültige Zahl als höchster zulässiger Gehalt an flüchtigen SS. nicht angeben. — Die flüchtigen SS. des Weins bestehen im wesentlichen aus Fettsäuren, Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure, von welchen die Essigsäure bei weitem überwiegt. Schweflige S. ist nur in minimaler Menge vorhanden; Kohlensäure wird bei den üblichen Bestimmungsmethoden vorher verjagt oder außer Acht gelassen. Die Essigsäure entsteht zum Teil normalerweise bei der alkoh. Gärung, zum Teil, neben anderen Fettsäuren, bei nachfolgenden Bakteriengärungen, also Weinkrankheiten. Im allgemeinen nimmt der Gehalt der Weine an flüchtigen SS., eben infolge Bakterientätigkeit, beim Lagern langsam zu. Eine Abnahme kann durch Lüftung oder Esterbildung veranlaßt sein, beides nur in beschränktem Maße. In essigsäurereichen Weinen kann man eine Verminderung der S. dadurch erzielen, daß man Mykoderma sich auf dem Wein entwickeln läßt u. im geeigneten Moment unterdrückt. — Aus den Analysen von 191 normalen Weinen geht hervor, daß ihr Gehalt an flüchtigen SS. je nach Lage, Jahrgang und Alter innerhalb weiter Grenzen, 0,17 bis etwa 1 g im Liter, schwankt. — Durch Kosten der Weine allein kann man auch bei großer Übung nicht immer über den Gehalt an flüchtigen SS. urteilen; der Geschmack ist vielmehr außerdem noch abhängig von der Natur der flüchtigen SS. und von anderen Elementen, die bald den sauren Geschmack abschwächen (A., Zucker), bald erhöhen (nicht flüchtige SS., Kohlensäure). — Die Best. der flüchtigen SS. und die Kostprobe müssen zur Beurteilung der Güte eines Weines stets nebeneinander ausgeführt werden und sich gegenseitig ergänzen. Die Entscheidung, ob ein Wein ein mit Erhöhung des Gehalts an flüchtigen SS. verbundenen Stich hat oder nicht, läßt sich am besten durch einen Vergleich mit normalen Weinen der gleichen Herkunft erbringen, nicht aber durch Festsetzung eines für alle Fälle gleichen Normalwertes. Man wird danach die Weine in 3 Klassen einteilen: 1. Normalen, verkaufsfähigen Wein, 2. Wein an der Grenze der normalen, u. 3. anormalen, durch Essigstich veränderten Wein. (Bull. de l'Assoc. des Chim.

de Sucr. et Dist. 25. 544—65. Nov. 1907. Beaune (Côte d'Or). Weinstation von Burgund.) MEISENHEIMER.

C. Mannich und **J. C. Herzog**, *Über die Wertbestimmung von Xeroformverbandstoffen.* (Vgl. FREERICHS, Apoth.-Ztg. 15. 840; C. 1901. I. 209.) Zur Best. des Bi-Gehalts in Xeroformverbandstoffen kann man sich folgender Methode bedienen: 10 g Xeroformgaze werden mit 100 ccm einer Mischung aus 99 Teilen Aceton und 1 Teil HCl (38%) übergossen und 1 Stunde unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Von 50 ccm der farblosen Fl. wird das Aceton bei mäßiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit h. HCl (ca. 3%) aufgenommen, wobei Wismutchlorid in Lsg. geht, und das ungelöst bleibende Tribromphenol abfiltriert. In der Lsg. wird das Bi quantitativ mit H_2S als Bi_2S_3 gefällt. Letzteres gibt, mit 1,888 multiplisiert, die entsprechende Menge Xeroform. Dabei ist der Gehalt des Xeroforms an Wismutoxyd zu 48% angenommen. (Apoth.-Ztg. 23. 77 bis 78. 29/1. 113. 8/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Johannes Kunick, *Neue Maschinen und Verfahren auf dem Gebiete der Trocknung flüssiger Substanzen.* Vf. beschreibt eine Walzentrocknungsmaschine, die es ermöglicht, fl. Substanzen bei Temperaturen unter 100° zu trocknen. Der App. besteht aus einer Trockentrommel von möglichst großen Abmessungen, auf welche die zu trocknenden Substanzen durch eine Zubringerwalze in feiner gleichmäßiger Schicht aufgetragen u. nach einer Umdrehung in Form eines dünnen fortlaufenden Streifens durch ein Messer abgeschabt werden. Die Trommel ist isoliert durch einen Mantel, der mit einem kräftigen Ventilator versehen ist. Der App. wird zur *Trocknung von Milch* benutzt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 627—28. 1/12. 1907.) BRAHM.

Steger, *Baukörper von geringem Wärmeleitungsvermögen für die Hüttenindustrie.* Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden, poröse Steine herzustellen, welche infolge der in den Poren enthaltenen Luft schlechte Wärmeleiter sind und sich deshalb für alle die Fälle eignen, in denen ein Raum dauernd eine bestimmte Eigentemperatur haben soll. Ausführlicher aufmerksam gemacht wird auf die *Hourdis.* Es sind das von Hohlräumen durchzogene, aus Tonen mit etwa 5% MgO, 7—8% Fe_2O_3 und 12% CaO hergestellte Steine, die gut isolieren, bis 1000° aushalten und sich auch zu Decken etc. eignen. (Stahl u. Eisen 27. 1697—99. 20/11. 1907. Charlottenburg.) ETZOLD.

A. Rakowski, *Zur Frage der chemischen Wasserreinigung.* Zur Reinigung der natürlichen Wässer muß man Ca- u. Mg-Salze entfernen. Die hierzu notwendigen Mengen von Soda und Ätzkalk berechnet man auf Grund der sorgfältig ermittelten Gesamtanalyse oder nach abgekürzten Methoden. Der Vf. hat die Verfahren von KNÖFLER-KALMANN, WARTH, GRÖGER, GARDNER u. LLOYD, VIGNON u. MEUNIER einer experimentellen Kritik unterworfen und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Rk. zwischen Alkalien, CaO, NaOH, Na_2CO_3, u. den Salzen der natürlichen Wässer vollzieht sich mit meßbarer und nicht großer Geschwindigkeit. Man muß daher alle Bestst. nach Beendigung der Rk. ausführen. Diese kann durch Erhöhung der Temperatur bedeutend beschleunigt werden. Ist die Zeitdauer, in der ein Wasser gereinigt werden soll, gegeben, so muß man diejenige Temperatur bestimmen, bei welcher die Rk. unter diesen Bedingungen noch zu Ende geht. —

2. Die Rk. zwischen den Alkalien und den Salzen der natürlichen Wässer ist umkehrbar. Die Ignorierung dieser Tatsache bildet einen Übelstand aller vom Vf. untersuchten Methoden zur Best. der für die Wasserreinigung notwendigen Massen Soda und Kalk. — 3. Drei von den studierten Methoden, die von KNÖFLER-KALMANN, GARDNER-LLOYD und von VIGNON-MEUNIER haben so große Fehler, daß die durch sie erhaltenen Daten keine reale Bedeutung besitzen. — 4. Die Methode von WARTH liefert befriedigende Resultate, wenn man einen für jedes W. empirisch zu bestimmenden Überschuß an Alkali nimmt. — 5. Die Methode von PFEIFER zur Best. von MgO in Wässern gibt keine zuverlässigen Daten, da Kalk durch den Magnesiumhydroxydnd. deutlich adsorbiert wird. — 6. Für W. von mittlerer Härte (bis zu 30 Härtegraden) erscheint die Methode von GRÖGER am geeignetsten. — 7. Für sehr hartes W. (höher als 30 deutsche Härtegrade) erweist die Umkehrbarkeit der Rk. zwischen Alkalien und Salzen des W. einen deutlichen Einfluß auf die Resultate der Wasserreinigung, und die Methode von GRÖGER liefert unbefriedigende Resultate. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1044—61. 18/1. 1908. [April 1907.] Moskau. Chem. Zentrallab. d. Finanzminist.) LUTZ.

P. Rohland, *Die Tone als semipermeable Wände und Mittel zur Klärung von Fabrik- und Abwässern.* In der früheren Abhandlung hatte Vf. darauf aufmerksam gemacht, daß die Gesetzmäßigkeit, nach der koagulierte Kolloide von einer Kolloidlsg. nichts aufnehmen, nicht streng gültig ist (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 455; C. **1905**. II. 424). Die Diffusionsgeschwindigkeit weist nur große Unterschiede in den Beträgen auf, indem sie umso größer ist, je ausgesprägter die Krystalloidnatur eines Stoffes ist, und um so kleiner, je mehr die Kolloidnatur hervortritt. Bei der Kieselsäure ist sie gleich Null. Hochplastische Tone aus Striegau in Schlesien verhalten sich ebenso, adsorbieren aber kompliziert zusammengesetzte krystalloide Farbstoffe. Zum Laboratoriumsvers. wird lufttrockner, fein gepulverter Ton mit der betreffenden Lsg. bis zur Koagulation zusammengerührt, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas S., nach einigen Tagen wird W. hinzugegeben und von den festen Anteilen getrennt. Zu den adsorbierbaren Farbstoffen gehören Berlinerblau, Anilinblau, Anilinrot, Malachitgrün, Fluorescein, Aurin, Carmin. Die Adsorptionsfähigkeit ist auf der großen Zahl von Grenzflächen der Kolloidstoffe begründet. Diese ist um so größer, je plastischer die Tone sind. Diese Eigenschaften leiten zu dem Gedanken, die Tone zur Klärung von Fabrik- u. Abwässern zu benutzen, was schon von J. DE MOLLENS und von GUNKEL, Halle, mit Erfolg in die Praxis umgesetzt worden ist. Letzterer hatte die sauren Abwässer der Paraffinfabrik verbessert und geklärt. Nach den obigen Ausführungen sind aber die Tone nur von ausgesprochenem Erfolg bei den Abwässern der Industrie der Kohlehydrate, Stärkefabriken, Gerbereien, Färbereien, Leimsiedereien, Zuckerfabriken, Papierfabriken, Brennereien. Für die Reinigung städtischer Abwässer käme das Reinigungsverf. mit Tonen auch in Betracht. Es wäre dadurch ein Absatzgebiet für die sonst nicht recht verwendbaren hochplastischen schwarzen Tone geschaffen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 177—79. Dez. 1907. Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

M. G. Levi, *Über die technische Darstellung von Borax.* Vf. bespricht die bisherigen Verff. zur Darstellung von Borax u. beschreibt dann seine eigene elektrolytische Methode (Italienisches Patent 81537), über die er bereits auf dem VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom kurz berichtet hat. Die Methode besteht in *der Elektrolyse der Lagg. von Borsäure und Chlornatrium*, die durch ein poröses Diaphragma voneinander getrennt sind. Die Borsäure bildet die Kathoden-, die NaCl-Lsg. die Anoden-Fl.; bei Einwirkung des elektrischen Stromes

wandert das Na-Ion zur Kathode, wo es mit Borsäure je nach der Menge des Na ein Natriumborat bestimmter Zus. bildet, gleichzeitig entwickelt sich an der Anode Cl u. an der Kathode H. Als Elektroden eignen sich Kathoden aus Eisen oder noch besser aus Blei, da dieses gar nicht, Eisen dagegen unter den gewählten Versuchsbedingungen von Borsäure angegriffen wird. Als Anoden dienten galvanische Kohlenplatten von A. LESSING in Nürnberg, als Diaphragmen bewährten sich PUCKALsche Zellen der Berliner Porzellanmanufaktur, bezw. von VILLEROY und BOCH in Mettlach. Die Verss. wurden, außer im Laboratorium, noch im Großen in Larderello ausgeführt. Auch denaturiertes NaCl kann, statt reinen Kochsalzes Verwendung finden. Da eine gesättigte Lsg. von Borsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur etwa 4% S. enthält, demgemäß nur eine geringe Leitungsfähigkeit aufweist u. zu verd. Lsgg. von Borax liefern würde, erhitzt Vf. die Zellen auf etwa 60—70° u. kann so mit etwa 15%ig. Borsäurelsgg. arbeiten. Am geeignetsten für die Boraxfabrikation sind die Lsgg. von 99,5%ig. raffinierter Borsäure, aber auch 95%ig. u. 82%ig. S. ist verwendbar. Die Hauptverunreinigungen der rohen 80%ig. Borsäure sind Ca-, Mg-, Na-, K- u. NH_4-Salze (hauptsächlich Sulfate) nebst in ihrer Natur noch nicht aufgeklärten organischen Substanzen, die aber sämtlich nicht störend wirken. Zur Erlangung guter Krystalle von Borax verfährt man wie bei den früheren rein chemischen Methoden. Das elektrolytische Verf. bietet außer anderen Vorteilen noch den der Gewinnung von Cl, das z. B. nach der Methode von Vf. u. MIGLIORINI (Ital. Pat. 85175; ferner Gaz. chim ital. **37**. II. 122; C. **1907**. II. 1585) im H zu HCl verbrannt werden kann. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 562—77. 31/12. [Oktober] 1907. Pisa. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Joseph W. Richards, *Die elektrothermische Herstellung von Eisen und Stahl.* Die Arbeit behandelt bekannte Verf. der elektrothermischen Herst. von Stahl und der elektrothermischen Reduktion von Eisenerzen. (Journ. Franklin Inst. **164**. 443 bis 459 u. **165**. 47—58. Januar 1908. [10/10. 1907.].) MEUSSER.

L. Rivière, *Fabrikation, Verwendung und Wiedergewinnung der Kieselfluorwasserstoffsäure in der Zuckerfabrikation und Brennerei.* In von dem Vf. konstruierten, kontinuierlich wirkenden Apparaten läßt sich *Kieselfluorwasserstoffsäure* zu sehr billigem Preise herstellen, besonders wenn man an Stelle von CaF_2 bei der Fabrikation durch Wiedergewinnung der Kieselfluorwasserstoffsäure ihre Alkalisalze oder fluorhaltige Abfälle der Superphosphatindustrie verwendet. Zur Verwendung in der Zuckerfabrikation eignet sich besonders das lösl. *Zinkfluorsilicat* zum Ausfällen von Kalium u. Natrium, wobei gleichzeitig auch andere mineralische u. organische Verunreinigungen mit niedergerissen werden. In ähnlicher Weise kann die Kieselfluorwasserstoffsäure auch in der Brennerei gute Dienste leisten (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 248; C. **1905**. II. 1561). — Aus dem Gemenge von Kalium- und Natriumfluorsilicaten läßt sich die Kieselfluorwasserstoffsäure durch Behandlung mit Natriumbisulfat oder überhitztem Dampf wiedergewinnen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 603—5. Dez. 1907.) MEISENHEIMER.

Theodor Koydl, *Rohzuckerstudien.* Vf. behandelt eingehend die Frage: „Wie sieht ein gut affinierbarer Zucker aus? Wie erzeugt man einen solchen Zucker?" an der Hand von Beispielen. Eine gute Affinierbarkeit wird bedingt durch eine günstige Form und ein günstiges Größenverhältnis der Krystalle, besonders in frischem Zustand. Nach längerem Lagern und Austrocknen läßt ein anhaftender, guter Sirup Krystallmehl bei völligem Erstarren fallen und bereitet infolgedessen dem Durchgange des Deckmittels Hindernisse. Dauernd gut affinierbare Zucker resultieren nur, wenn neben günstiger Krystallform der Muttersirup vor dem Zentri-

fugieren der Füllmasse möglichst bis zu wirklicher, nicht krystallisierbarer Melasse herunter gekocht ist. Ein Fragebogen wird noch mitgeteilt, durch dessen Beantwortung sich Beziehungen zwischen Arbeitsweise und Affinierbarkeit gewinnen ließen. Nach Ansicht Vfs. ist es möglich, überall nur gut affinierbare Zucker zu erzeugen. Unter letzteren versteht man solche, die schon bei ihrer Erzeugung dem Rohzuckerfabrikanten die wenigsten Schwierigkeiten gemacht haben. Im rationellen Koch- und Maischbetrieb scheint der Schwerpunkt zur Erzielung guter Affinierbarkeit zu liegen. Den bestraffinierbaren Zucker wird jene Fabrik erzeugen, in welcher der Arbeit die rationellste Sorgfalt gewidmet wird. Ein ungünstiges Nichtzuckerverhältnis (Asche : organ. Nichtzucker) ist kein Hindernis zur Erzielung gut affinierbarer Zucker. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 897—911. 3/2. Nestomitis.) BRAHM.

Richard Böhme, *Über die Fabrikation von Kakaos mit bestimmtem Fettgehalt.* Vf. hat sich eingehend mit der Frage des Fettgehalts der gerösteten u. entschälten Kakaobohnen, sowie der für die Kakaopulverfabrikation in Betracht kommenden Kakaomassen befaßt, vor allem sich aber auch mit der *Entölung* der MM. im Großbetriebe beschäftigt und teilt die dabei gemachten Erfahrungen mit. In einer Tabelle hat Vf. möglichst vollständig die bekannten und die auch nicht veröffentlichten Fettzahlen von verschiedenen Bohnensorten, von präparierten u. unpräparierten Kakaomassen mehrerer deutscher Firmen zusammengestellt. Daraus ergibt sich, daß nach 1900 so niedrige Werte, wie sie besonders ZIPPERER (Die Schokoladenfabrikation, Berlin 1901) fand, nicht wieder festgestellt worden sind, und daß man für *Kakaomassen*, d. h. für geröstete, gereinigte und gemahlene Kakaobohnen einen Mindestfettgehalt von 52% und einen Höchstgehalt von 59%, für mit fixen Alkalien präparierte MM. einen Mindestfettgehalt von 50% in der Trockensubstanz annehmen kann. Der Höchstwert von präparierten Kakaomassen wird, je nach der Menge der verwendeten Alkalien, zwischen 57,2 und 59% liegen können, erreicht wird derselbe nur von aus Thombohnen hergestellten Kakaomassen.

In bezug auf die Fettgehaltdeklaration von *Kakaos* (vgl. MATTHES, Die Schokoladen- und Zuckerwarenindustrie **1907**. Nr. 37. 14/9) stellt Vf. fest, daß die *Herstellung von Kakaos* mit annähernd bestimmtem Fettgehalt, d. h. auf ca. 1—3% genau, möglich ist, ohne jedesmalige Unters. des Pulverfabrikats, wenn der Fettgehalt der zur Verwendung kommenden Kakaomassen einmal bestimmt ist, u. diese Fettzahlen der Abpreßberechnung zugrunde gelegt werden. Ferner führt er genau aus, auf welchen Wegen die Herst. von Kakaos mit über 20% Fett und die Vermeidung der Unterschreitung einer auf 20% festgesetzten Fettgrenze bei einiger Beschränkung des Fabrikanten möglich wäre. Die Frage, warum die untere Grenze des Fettgehalts auf 20 u. nicht 25% festgelegt werden muß, beantwortet Vf. dahin, daß die Gefahr der Unterschreitung bei 25% ganz bedeutend größer sein würde. Um Kakaomasse so weit zu entölen, daß sie nur noch ca. 15—16% Fett in der Trockensubstanz enthält, muß ein Druck von ca. 400 Atm. längere Zeit auf das heiße Preßgut einwirken. Zum Schluß bemerkt Vf. noch, daß, um Differenzen auszuschließen, eine Einigung auf eine bis in alle Einzelheiten genau festgelegte Bestimmungsmethode des Fettgehalts am Platze wäre. (Chem.-Ztg. **32**. 97—99. 29/1. 110—12. 1/2. Köln. Firma GEBR. STOLLWERK, A.-G.) HEIDUSCHKA.

Leo Ubbelohde, *Bestimmung der Siedegrenzen von Petroleum.* Die Vorzüge der nicht unterbrochenen Destillationsweise gegenüber der unterbrochenen sind vor allem Zeitersparnis, Einfachheit der Versuchsausführung u. bessere Übereinstimmung der Wiederholungsverss. Vf. hat nun in Gemeinschaft mit **D. Holde** einen *App. für ununterbrochene Dest.* hergestellt, mit dem die vollständige Dest. nur 20 Min.

dauert, wobei beliebig viele Fraktionen aufgefangen werden können. Vergleichende Destillationsverss. mit diesem App. (Abbildungen im Original — Verfertiger des App.: SOMMER & RUNGE, Berlin, Wilhelmstr. 122) wie mit dem älteren unterbrochenen ENGLERschen Verf. und dem LE BEL-HENNINGERschen Aufsatz werden mitgeteilt. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 261—67. 1907. Karlsruhe. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

A. Dosch, *Beurteilung der Verbrennungsvorgänge bei Feuerungsanlagen.* In ausführlicher Weise beschreibt Vf. die Einrichtungen u. Methoden, die dazu dienen, dem Heizer Angaben zu liefern, in welcher Weise die Verbrennung erfolgt, u. was für Vorkehrungen zu treffen sind, um dauernd eine gute Verbrennung zu erreichen. Die Ermittlungen erstrecken sich auf die Messung des Zuges oder des Unterdruckes, mit dem die atmosphärische Luft durch die Rostspalten zum Brennstoff tritt, oder mit dem die Gase durch die Gaszüge nach dem Schornstein abgesaugt werden. Ferner wird berücksichtigt die Ermittlung der Temperaturen, entweder der im Feuerraum oder der in den Gaszügen vorhandenen, besonders aber derjenigen Temperatur, welche die Gase am Ende der Feuerung oder im Fuchs aufweisen. Die Zugmeßeinrichtungen werden genau beschrieben, ebenso die Best. des CO_2-Gehaltes der Verbrennungsgase. Auch über kombinierte *Gasanalysatoren* finden sich wertvolle Angaben. Alle Apparate liefert die Firma G. A. SCHULTZE, Berlin-Charlottenburg. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 393—96. 1/8. 421—26. 15/8. 449—53. 1/9. 473—77. 15/9. 1097.) BRAHM.

J. W. Lamb, *Die natürlichen Farbstoffe, welche noch bei der Lederfabrikation verwendet werden.* Das in verschiedenen Qualitäten u. Farben vorkommende *Blauholz* (Jamaica, St. Domingo u. Honduras) ist für die Schwarzfärbung des Leders in Verbindung mit Fe-Salzen noch immer stark im Gebrauch. Es wird in Form von Spänen, meist aber in Form von trockenem, dickflüssigem oder „krystallisiertem" Extrakt verwendet. Der Farbstoff des Blauholzes ist *Hämatoxylin*, das durch Oxydation in *Hämatein* übergeht. Blauholz mit Eisen gibt ein Violettschwarz; um ein Tiefschwarz zu erhalten, setzt man dem Blauholz etwas Gelbholz, u. dem Fe etwas $CuSO_4$ zu. Vf. beschreibt verschiedene Methoden zur Erzielung eines Schwarz auf vegetabilisch gegerbte Leder, Chromleder u. dergl. Es gibt einige Anilinschwarz, die in 1%ig. Lsgg. auf Leder gebürstet, ganz gutes Schwarz liefern; immerhin sind aber die so erzeugten Farben nicht so schön u. reibecht wie Blauholzschwarz; für Schwarz auf Wollfellen und Alaunleder ist Blauholz nicht durch Teerfarbstoffe zu ersetzen.

Gelbholz wird als Zusatz von Blauholz für Schwarz gebraucht, außerdem mit Gambier zusammen zum Mordancieren von Chromleder für Braun, hauptsächlich aber zum Färben von Handschuhleder. — *Orleans* (span. u. franz.) wird besonders zum Färben der „Londoner Farbe", eines hellen, gelblichen Braun verwendet, meist mit Zusatz von wenig Chrysoidin oder Orange II. Es färbt kalt sehr gleichmäßig. — *Curcuma*, *Wau*, *Kreusbeeren*, *Quercitron*, *Flavin* und *Grünholz*. Curcuma wird als Ersatz für Safran gebraucht, die übrigen geben gute Töne auf Alaunleder. Kreuzbeeren werden zum Färben von Handschuhleder verwandt. Flavin, das Einw.-Prod. von H_2SO_4 auf Quercitron, gibt auf Alaunleder rötliche, auf Chromleder grünliche Gelbtöne. — *Rothols*, *Fernambukholz*, *Cambalholz*, *afrikanisches Rothols*, *Sandelholz* u. *Krapp* finden noch für Chromleder, besonders aber für Alaunleder Verwendung. — *Orseille* oder *Persio* kann neutral, sauer oder alkal. gefärbt werden. Man gebraucht es zum Überfärben von Marrontönen mit oder ohne Zusatz von etwas Indigocarmin. — *Cochenille* wird kaum noch verwendet, da sie zur Erzielung eines lebhaften Scharlachs ein Vorbeizen des Leders mit Sn-Salzen erfordert. — *Catechu*

wird in England hauptsächlich zum Grundieren gebraucht. Zum Nachgerben von Persischleder kann er vorteilhaft Sumach ersetzen. (The Leather Trades' Review **40**. 664. 11/9. 1907; **41**. 27. 8/1. 1908; Collegium **1908**. 39—44. 1/2.) VOLLAND.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 194048 vom 6/3. 1907. [9/1. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erhöhung der Wasch- u. Wasserechtheit substantiver Färbungen auf pflanzlicher Faser.* Eine den Anforderungen der Praxis genügende *Wasch- u. Wasserechtheit substantiver Färbungen* wird nun dadurch erzielt, daß man sie einer Nachbehandlung mit *Magnesiumsalzen* (Magnesiumsulfat), *zinnsauren Salzen* (zinnsaurem Natrium) u. *alkal. wirkenden Mitteln* (Natronlauge) unterwirft.

Kl. 8n. Nr. 193349 vom 27/2. 1906. [27/1. 1908].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung neuer, besonders zum Druck geeigneter Schwefelfarbstoffpräparate.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß viele *Schwefelfarbstoffe*, insbesondere die von nitrierten und amidierten Phenolen, von Diphenylaminderivaten, von Indophenolen, m-Diaminen und von Derivaten und Substitutionsprodd. der genannten Gruppen sich ableitenden Prodd., wie die verschiedenen *Auronalschwarz*marken, *Schwefelschwarz T* extra, *Thiophenolschwarz*, *Immedialschwarz N N*, *Katigenschwarz T G*, *Vidalschwarz*, *Immedialindon*, *Katigengrün B*, *Auronalgelb 2 G*, mit einer solchen Menge *Schwefelalkali* behandelt, daß das Produkt keine Rk. auf freies Schwefelalkali gibt (Kupfer-, bezw. Silbermetall nicht schwärzt), meist unter Ammoniakentw. u. Temperatursteigerung neue Verbb. ergeben, die keine Schwefelalkalirk. mehr geben, eine etwas erhöhte Färbkraft zeigen u., was von besonderem Wert ist, infolge ihrer fein verteilten Form zum Druck hervorragend geeignet sind, ohne daß der stattgehabte Zusatz von Schwefelalkali Schwärzung der Kupferwalzen verursacht. Durch konz. Ätzalkali wird aus diesen neuen Verbb. schon in der Kälte Schwefelalkali abgespalten, während verd. Ätzalkali u. alkal. reagierende Salze, wie z. B. Soda, diese Abspaltung erst bei höherer Temperatur wie beim Dämpfen bewirken, worauf die Fixierung der neuen Farbstoffe beim Dämpfen beruhen dürfte. Durch Zusatz von *präcipitiertem Schwefel* wird die Intensität und Echtheit der Drucke noch erhöht.

Kl. 12a. Nr. 194567 vom 13/12. 1906. [27/1. 1908].

Konrad Kubierschky, Braunschweig, *Kolonnenapparat zur Ausführung von Destillationen, Absorptionen od. dgl.* Die Neuerung bezieht sich auf solche der Dest., Absorption, Kühlung od. dgl. dienende, mit Füllmaterial wie Koks, Kugeln, Röhrchen, Sieben, Platten od. dgl. gefüllte und mit Fl. berieselte Kolonnen, bei denen die aufsteigenden Gase oder Dämpfe durch die Wechselwrkg. mit der ihnen entgegenströmenden Fl. spez. schwerer werden, und bei welchen infolgedessen leicht störende Unterströmungen, wie z. B. bei der *Austreibung von Brom aus Kaliendlaugen mittels Wasserdampfs*, entstehen. Um diese zu vermeiden, werden nun die durch horizontale, nur für die Fl., aber nicht für Gase, durchlässige Zwischenwände gebildeten Kammern mit Hilfe von Gasleitungsröhren derart verbunden, daß die Gase oder Dämpfe von dem unteren Teil jeder Kammer nach dem oberen Teil der nächsthöheren geleitet werden. Infolgedessen wird der sonst vor-

handene reine Gegenstrom in eine Reihe systematisch miteinander verbundener Gleichströme, in denen störende Unterströmungen unmöglich sind, zerlegt. Denn das Gasgemisch tritt in jede Kammer von oben ein, sinkt, durch die Wechselwirkung mit der die Decke der Kammer durchdringenden Fl. schwerer werdend, auf den Boden der Kammer u. wird durch das von oben nachströmende leichtere Gasgemisch in die hier mündenden Gasleitungsröhren und durch diese in den oberen Teil der nächsthöheren Kammer gedrängt, in der sich alsdann der soeben beschriebene Vorgang wiederholt.

Kl. 12e. Nr. 194293 vom 30/5. 1906. [18/1. 1908].

Wilhelm Kußmaul, Kassel, *Füllkörper für Reaktionstürme.* Bei diesem Füllkörper für Reaktionstürme oder dergl., der in bekannter Weise mit geriffelter Oberfläche, schalenartiger Aushöhlung des Kopfteiles und in der Längsrichtung mit inneren Kanälen ausgebildet ist, wird vor allem eine bessere Ausnutzung der inneren Kanäle dadurch erzielt, daß sie mit schraubenförmigen Führungsrillen versehen sind, welche der herabrieselnden Fl. einen sehr langen Weg vorschreiben. Ferner ist durch Anordnung einer kuppenartigen Erhöhung im tiefsten Punkte der Aushöhlung des Kopfteiles dafür Sorge getragen, daß die Fl. sich gleichmäßig über die vorhandenen Führungskanäle verteilt. Die gewindeartigen Kanäle und rinnenartigen Vertiefungen gewährleisten ein langsames Abfließen der Fl., z. B. Säure, da diese Fl. gezwungen ist, den ganzen Stein mehrmals zu umlaufen.

Kl. 12e. Nr. 194445 vom 6/6. 1906. [23/1. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der österreichischen Patentanmeldung vom 10/11. 1904 gewährt.)

Franz Peter, Ternitz, N.-Österr., *Vorrichtung zur Abscheidung von festen oder flüssigen Körpern aus Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten.* Um bei Vorrichtungen zur Abscheidung von festen oder fl. Körpern aus Gasen, Dämpfen oder Fll., bei welchen sich an die Ablenkungsflächen, an denen sich die abzuscheidenden Teilchen niederschlagen, Rinnen anschließen, die zur Abführung der abgeschiedenen Teilchen dienen, die an den Ablenkungsflächen abgeschiedenen Teilchen möglichst rasch abzuleiten, damit sie sich nicht in großer Menge auf den Ablenkungsflächen, bezw. in den Rinnen ansammeln u. dann wieder von dem strömenden Medium mitgerissen werden, legt man nun die Rinnen in den Strom des zu reinigenden Mediums u. macht sie gegen die Stromrichtung hin offen; außerdem ordnet man die Längsausdehnung der Rinnen schräg (nicht senkrecht) zur Stromrichtung an. Durch diese Art der Anordnung der Rinnen wird bewirkt, daß das strömende Medium selbst die an den Ablenkungsflächen abgeschiedenen Teilchen in die gegen die Stromrichtung zu offenen Rinnen hineinbefördert und sodann zufolge der schrägen Anordnung der Rinnen trachtet, mit einer Komponente seiner Strömungsenergie diese abgeschiedenen Teilchen innerhalb der Rinne (längs derselben) weiter zu bewegen und dadurch rasch abzuführen.

Kl. 12f. Nr. 194325 vom 11/10. 1906. [18/1. 1908].

Heinrich Traun & Söhne, vormals Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg, *Mit einem Schutzmantel umkleidetes Gefäß aus Paraffin zur Aufbewahrung von Flußsäure.* Blei und Glas haben sich als Ummantelung von *Paraffingefäßen für Flußsäure* nicht bewährt; ersteres macht die Gefäße zu schwer, letzteres ist zu zerbrechlich, auch wird es von durch Risse des Paraffins hindurchsickernde Flußsäure angegriffen. Diese Nachteile sollen nun bei Verwendung von *Hartgummi* zur Ummantelung, welches auch bei event. Brechen des inneren Paraffingehäuses

dem Gefäß genügend Säurefestigkeit verleiht, vermieden werden. Flußsäure von 70% Säuregehalt in diesen Gefäßen aufbewahrt und monatelang den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, behält infolge der bekannten Unangreifbarkeit des Paraffins die volle Stärke und bleibt vollkommen farblos und chemisch rein.

Kl. 12h. Nr. 193366 vom 7/7. 1906. [30/12. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H. Gelsenkirchen in Westf., *Verfahren zur Hintereinanderschaltung von Hochspannungsflammen in einem Hochspannungsstromkreis zwecks Herbeiführung endothermischer Gasreaktionen.* Diese Hintereinanderschaltung ist dadurch gekennzeichnet, daß jede Flammenstrecke, mit Ausnahme einer Strecke, durch hohe OHM'sche Widerstände oder Selbstinduktionsspulen überbrückt wird. Hierdurch wird die Hintereinanderschaltung beliebig vieler Hochspannungsflammen in einem Hochspannungsstromkreis unter gleichzeitiger Erhöhung des Leistungsfaktors im Stromkreise ermöglicht; es wird also die Ausnutzung der maschinellen Anlage in erheblicher Weise erhöht unter gleichzeitiger Vermeidung irgendwelcher Vorschaltwiderstände für den Arbeitsstrom oder entsprechend wirkender Drosselspulen. Von diesen vernichten nämlich erstere, d. h. die Widerstände, den größten Teil der aufgewendeten Energie, während zur Nutzarbeit in den Flammen nur ein geringer Bruchteil zur Anwendung gelangt, letztere, d. h. die Drosselspulen dagegen verzehren zwar keine nennenswerte Energie, verhindern aber eine einigermaßen annehmbare Ausnutzung der maschinellen Anlage. Obgleich beide, Vorschaltwiderstände wie Drosselspulen, den Leitungsfaktor also stark herabsetzen, mußten solche bisher, wenn eine beliebige Anzahl von Hochspannungsflammen hintereinandergeschaltet wurde, in den Arbeitsstrom der Flammen eingeschaltet werden, um den sonst eintretenden Kurzschluß zu verhüten. Dieser Kurzschluß erfolgt deshalb, weil in dem Augenblick, in welchem eine Zündung eintritt, der Widerstand der Flammenstrecke auf einen sehr geringen Betrag herabsinkt, zur Herbeiführung der Zündung jedoch eine Mindestspannung erforderlich ist, welche der Summe der einzelnen Elektrodenentfernungen entspricht, jedenfalls also bedeutend höher ist, als der Widerstand der Flammenstrecke im Moment der Zündung.

Kl. 12h. Nr. 193367 vom 21/12. 1906. [2/1. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd beliebiger Herkunft.* Beim Schmelzen des zur Herst. dieser Elektroden dienenden Eisenoxyds entsteht stets ein Überschuß von Eisenoxydul, was für die Elektrode von großem Nachteil ist. Um diesem Mißstand zu begegnen, setzt man nun der Schmelze im Gießgefäß fein gepulvertes, nicht magnetisches *Eisenoxyd* zu, welches sich alsdann mit dem vorhandenen Oxydul zu *magnetischem Eisenoxyd* verbindet. Ein Überschuß an Oxydpulver schadet nichts, da es sich gleichmäßig in der Schmelze löst und homogen krystallisiert. An Stelle von Eisenoxyd kann man auch andere Oxyde, die sich mit Eisenoxydul verbinden, nehmen, z. B. *Chromoxyd, Manganoxyde.* Die so hergestellte homogen krystallisierende Schmelze wird alsdann in röhrenförmige, unten geschlossene Formen bekannter Art gegossen; die M. erstarrt allmählich im Gegensatz zu den Metallen von außen nach innen derart, daß sich zuerst an der Wand eine dünne, starre Schicht bildet, die sich allmählich nach innen verstärkt. Wenn diese dick genug geworden ist, gießt man den übrigen fl. Inhalt der Gießform in das Schmelzgefäß aus, um es für eine neue Charge zu verwenden. Die abgekühlte Elektrode wird alsdann zum Zwecke der Erhöhung ihrer Leitfähigkeit auf galvanischem oder sonstigem Wege im Innern mit dem Überzug eines Metalles versehen. Man kann aber auch in die in die Form eingegossene Schmelze vor ihrem Er-

starren einen Stab einstecken, der aus einem gutleitenden, von dem geschmolzenen Eisenoxyd nicht angreifbaren Metall (z. B. Kupfer, Nickel oder dergl.) besteht und nach dem Erstarren der Elektrode mit dieser ein Stück bildet.

Kl. 12h. Nr. 193518 vom 9/6. 1905. [2/1. 1908].

Alfred Hauck, Schönlanke, *Verfahren zur Ausführung von Gasreaktionen mit Hilfe elektrischer Entladungen.* Das Verf. bezweckt, die bisher zeitlich, räumlich u. technologisch getrennt voneinander verlaufenden Vorgänge der B. und weiteren Umsetzung der gebildeten Verbb. (*Umsetzung des elektrisch gebildeten Stickoxyds in Salpetersäure, Nitrate* etc.) zwecks Steigerung der energischen Ausbeute einander zu nähern. Zu diesem Zweck werden nun die in einem Reaktionsherd gebildeten Molekülgattungen — gemeinhin in statu nascendi — durch eine Fl., die den Reaktionsherd völlig oder zum Teil umgibt, chemisch gebunden oder kondensiert. Das Verfahren läßt sich beispielsweise wie folgt, ausführen. Taucht man eine unter Spannung stehende, relativ gut leitende Elektrode aus Metall, Kohle, Metalloxyden, Metallsalzen oder dergleichen, die von einer im kalten Zustande nichtleitenden Röhre umgeben ist, in eine Flüssigkeit ein und steht dieser Hohlröhre, bezw. Hohlelektrode eine zweite, gleichfalls unter Spannung stehende Elektrode (Platte, Röhre od. dergl.) gegenüber, so kann man stets bei geeigneter Stromspannung u. Stromdichte stille bis laut knatternde u. flammenbogenartige elektrische Entladungen unter der Fl. hervorrufen. Führt man nun durch die erstgenannte Hohlelektrode oder auf sonst beliebige u. geeignete Weise in diese Entladungszone, die innerhalb der Kondensationsflüssigkeit unterhalten wird, das gasförmige Reaktionsgemisch (Stickstoff-Sauerstoff od. dgl.) ein, so werden die in dem Herd der elektrischen Entladung gebildeten Reaktionsprodd. von der diesen Reaktionsherd umgebenden Fl. sofort aufgenommen, kondensiert, chemisch gebunden oder chemisch umgesetzt. Bei der Stickstoffoxydation setzen sich beispielsweise die lediglich intermediär gebildeten Stickoxyde sofort in statu nascendi mit dem den Reaktionsherd (Lichtbogen oder sonstige elektrische Entladungsform) umgebenden Medium direkt zu höheren Verbindungsstufen (Salpetersäure, Nitrate, Nitrite etc.) um. In diesen wie in ähnlichen Fällen bedarf die B. des Endprod. keines Aufwandes von Fremdenergie, vielmehr kommt der dem Reaktionsherd zugeführten elektrischen Energie im eigentlichen Sinne die Aufgabe zu, den Reaktionsprozeß als solchen auszulösen und zu regeln. Als Bindungs-, bezw. Kondensationsflüssigkeit kommen außer W. und wss. Lsgg. feuerflüssige Schmelzen in Frage, die sich an der Bindung und B. der intermediären Reaktionsprodd. beteiligen können. Dabei ist es nicht unbedingt erforderlich, daß die Entladungs-, bezw. Reaktionszone aus leuchtenden Flammenbögen od. dergl. besteht, vielmehr scheint es in manchen Fällen hinreichend zu sein, daß an einer oder beiden Elektroden hohe Energiedichten herrschen. Besonders geeignet für das vorliegende Verf. haben sich Verbundelektroden aus Leitern zweiter Klasse (vergl. Pat. 117214 u. 137788) erwiesen, welche auch unter k. Fl. einen Lichtbogen bilden, dessen Strombasis aus glühenden Metalloxyden od. dergl. besteht.

Kl. 12i. Nr. 193410 vom 23/10. 1906. [30/12. 1907].

Georg Weilnböck, Wels (Zellnerhof, Österr.), *Verfahren zur getrennten Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus der atmosphärischen Luft.* Dieses Verf. besteht darin, daß man die Luft in abgeschlossenen Gefäßen mit durch W. angefeuchteter Rinde von Bäumen u. Sträuchern z. B. von der sog. schwarzen Erle behufs Absorption des Sauerstoffs durch das Zellgewebe der *Baumrinde* in Berührung bringt und hierauf nach vorgängiger Entfernung des Stickstoffs aus dem Gefäß *Sauerstoff* durch Absaugen in Freiheit setzt. Die gebrauchte Rinde kann, da

sich nach längerer Einw. des absorbierten Sauerstoffs für die *Parfüm-* u. *Fruchtesterindustrie* verwendbare *Esterarten* bilden, von diesen durch Dest. befreit werden. Der Destillationsrückstand kann dann als Brennmaterial Verwendung finden. Eventuell kann auch die Rinde in der Weise regeneriert werden, daß man sie mit Körpern in Berührung bringt, die Wasserstoff entwickeln, worauf die Rinde die verlorene Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbieren, wieder erhält. Der absorbierte Sauerstoff ist teils chemisch, teils mechanisch gebunden, u. nur der letztere kann durch Absaugen gewonnen werden.

Kl. 12i. Nr. 193559 vom 15/6. 1904. [7/1. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der französischen Patentanmeldung vom 14/10. 1903 gewährt worden.)

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Darstellung eines aktiven Sauerstoff enthaltenden Produkts.* Zur Darst. dieses *aktiven Sauerstoff* enthaltenden Prod. läßt man *Borsäure* auf ein *Alkalisuperoxyd* einwirken, trennt den gebildeten, den aktiven Sauerstoff enthaltenden festen Körper von der Fl., wäscht und reinigt. Die auf diese Weise erhaltenen Verbb. stellen sich nicht als einfache Hydrate der Superoxyde dar, sondern zeichnen sich gegenüber diesen vielmehr durch ihre Haltbarkeit aus, denn sie sind noch bei Temperaturen beständig, bei welchen sich die Hydrate der Superoxyde bereits zersetzen. Das aus *Natriumsuperoxyd* erhaltene Prod. ist ein weißes, krystallinisches Pulver, in k. W. wl., das leicht frei werdenden, aktiven Sauerstoff enthält und energisch auf Permanganat einwirkt. Von dem TANATARschen Perborat, $NaBO_3 + 4H_2O$ (Ztschr. f. physik. Ch. 26. 132—33) unterscheidet sich das vorliegende, *Perborax* genannte Prod., $Na_2B_4O_8 + 10H_2O$, äußerlich durch seine Krystallform; außerdem aber hat das neue Salz infolge seines geringen Gehaltes an aktivem Sauerstoff (4% statt 10% bei TANATAR) sehr wertvolle Eigenschaften für therapeutische Zwecke. So z. B. dient es als Mittel zum Einpulvern von Wunden (BLOCH, C. r. de l'Acad. de Médecine de Paris 1905. Februar), während der hohe Sauerstoffgehalt des TANATARschen Salzes leicht Entzündungen hervorruft. Auch von den durch Einw. von Borsäure auf Bariumsuperoxyd von ETARD dargestellten, aktiven Sauerstoff enthaltenden Salzen sind die vorliegenden verschieden. Da jedoch die Einw. der Borsäure auf das genannte Hydrat nur unvollständig ist, so sollen die *Barium-, Calcium- etc. -salze* durch doppelte Umsetzung zwischen dem gemäß vorliegendem Verf. erhältlichen Natriumsalze und einem l. Barium-, Calcium- etc. -salze (Chlorid, Nitrat) dargestellt werden. Das so erhaltene Bariumsalz weicht von dem von ETARD erhaltenen und der Formel BaB_2O_5 oder $BaH_4B_2O_7$ entsprechenden Salze wesentlich ab, da es, entsprechend der oben für das Natriumsalz angegebenen Zus., der Formel BaB_4O_8 entspricht. Während das ETARDsche Salz in W. unl. ist, ist das aus dem Perborat des vorliegenden Verf. erhaltene Bariumsalz in W. l.

Kl. 12i. Nr. 193560 vom 15/2. 1905. [7/1. 1908].

Hans Foersterling und **Herbert Philipp**, Perth Amboy (Middl., V. St. A.), *Verfahren zur Gewinnung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise Sauerstoff entwickelnden Präparates aus Alkalisuperoxyd.* An Stelle durch Pressen von pulverisiertem Alkalisuperoxyd soll nun das Sauerstoff entwickelnde Präparat durch *Schmelzen von Alkalisuperoxyd* und Erstarrenlassen der Schmelze erhalten werden. Das so erhaltene Prod. zeichnet sich durch größere Dichte und infolgedessen durch gleichmäßigere Reaktionsfähigkeit und Haltbarkeit aus.

Kl. 12i. Nr. 193722 vom 4/6. 1905. [18/1. 1908].

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Natriumperborat.* Das neue Verf. besteht in der einfachen Umsetzung von *Alkalipercarbonat* mit *Alkaliborat.* Behandelt man Lsgg. oder Suspensionen von *Natriumsuperoxyd* in W. in geeigneter Weise mit Kohlensäure oder Alkalibicarbonaten, so erhält man eine Lsg., welche Natriumpercarbonat enthält. Trägt man in diese Lsg. nun Alkaliborate ein, z. B. Natriummetaborat, so erhält man, falls man molekulare Mengen angewendet hat, einen Nd. von *Natriumperborat* in nahezu quantitativer Weise. Dabei wird das Alkali des Natriumsuperoxyds nicht entwertet, sondern man erhält eine bei geeigneter Betriebsleitung gesättigte und recht reine Sodalösung, die leicht anderweitig verwertet werden kann. An Stelle von Kohlensäure kann man auch vorteilhaft die kostenlos zu erhaltenden kohlensäurehaltigen Abgase verwenden. Natürlich kann auch nach anderen bekannten Verf., z. B. nach Pat. 145746 (vergl. C. 1903. II. 1034) dargestelltes Natriumpercarbonat zur Umsetzung mit Alkaliboraten verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 194176 vom 24/5. 1901. [15/1. 1908].

Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik, St. Petersburg, *Verfahren zur Reinigung der Kiesofengase von Chlor.* Zur vollständigen *Entchlorung* und nebenbei auch zur weiteren völligen Reinigung werden nun die mittels Staubkammern u. anschließenden Wasserkühlers vorgereinigten Gase zunächst zur Kondensation der restlichen *Schwefelsäurehydratnebel* u. zur vollständigen Abscheidung des *Flugstaubes* durch ein Koksfilter (Grob- u. Feinfilter) geführt und danach zur Entfernung des Chlorgehaltes mit der Lsg. eines Alkalihydrates oder der Milch eines Erdalkalihydrates gewaschen.

Kl. 12i. Nr. 194285 vom 1/5. 1906. [20/1. 1908].

Samuel M. Kintner, Pittsburgh, V. St. A., *Ozonanlage, bestehend aus Hochspannungsquelle, Kondensator, Ozonisator und Funkenstrecke.* Die neue Ozonanlage beruht auf der Beobachtung, daß die Ozonerzeugung besondere Vorteile bietet, wenn die Hochspannungsquelle, der Kondensator, der Ozonisator und die Funkenstrecke hintereinander geschaltet werden. Der Ozonisator besteht dabei aus einem Luftspalt zwischen zwei spitzen Endstücken, die Funkenstrecke aus einem solchen zwischen zwei stumpfen. Wollte man in bekannter Weise den Kondensator parallel mit der Funkenstrecke und dem Ozonisator schalten, so könnten Funken im Ozonisator auftreten u. die B. von Stickstoffverbb. befördern, welche bei der Ozonherstellung zu vermeiden ist. Auch bewirkt der Kondensator in dieser Schaltung leicht das Ansteigen bis zu einer für das Dielektrikum gefährlichen Spannung. Wird hingegen ein Kondensator, ein Luftspalt zwischen zwei spitzen Endstücken u. ein solcher zwischen zwei stumpfen hintereinander geschaltet (die Spalte wird als die der geräuschlosen Entladung und Funkenentladung bezeichnet), dann tritt eine dauernde und wirksamere Entladung an der geräuschlosen Spalte auf, u. ein größerer Betrag von Ozon wird hervorgebracht, als es der Fall sein würde, wenn man die Anordnung nicht verwendete. Die Stärke der geräuschlosen Entladung und ihre Wirksamkeit als Ozonerzeuger läßt sich durch Änderungen der Funkenstrecken regeln.

Kl. 12i. Nr. 194326 vom 26/7. 1902. [18/1. 1908].

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffsauerstoffverbindungen durch Einwirkenlassen elektrischer Entladungen auf Luft oder andere, freien Stickstoff und Sauerstoff enthaltende Gas-*

gemische. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß eine wesentliche Steigerung der Ausbeute erzielt wird, wenn man die Luft oder das Gasgemisch vor der Behandlung mit den elektrischen Entladungen auf mindestens 1000°, am besten auf 2000° erhitzt. Der Vorteil beruht im wesentlichen auf der besseren Leitfähigkeit der Luft und auf der Vermeidung der B. von Ozon, da dieses sich oberhalb 350° nicht bilden, bezw. nicht bestehen kann. Außerdem wird die gesamte elektrische Energie zur Herbeiführung der chemischen Rk. und nicht, wie bei Anwendung k. Luft, teilweise zur Erwärmung der Luft benutzt, etc.

Kl. 12i. Nr. 194327 vom 6/6. 1906. [18/1. 1907].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasgemischen aus Chloraten oder Perchloraten.* Die bisherige *Sauerstoffdarstellung* durch Verbrennen von Mischungen von *Chlorat* mit *katalytisch wirkenden oder die Verbrennung unterhaltenden Stoffen* unter Zusatz von zur Verzögerung des Verbrennungsvorganges dienenden inerten Stoffen in im wesentlichen geschlossenen Gefäßen ist mit Explosionsgefahr verbunden, da die genannten Gemische unter starker Volumenvergrößerung verbrennen. Um dies zu vermeiden, wird man die Verbrennung der Chlorat- oder Perchloratmischungen innerhalb einer gasdurchlässigen, gegen hohe Temperaturen widerstandsfähigen Umhüllung, z. B. aus *Asbestgewebe*, welche ein seitliches Entweichen der entstehenden Gase ermöglicht, vorgenommen, und die Entzündung mittels einer Zündpille bewirkt.

Unter den hierbei in Frage kommenden inerten Stoffen hat sich in erster Linie die gebrannte *Infusorienerde* als vorteilhaft erwiesen, welche in Pulverform der sauerstoffabgebenden Mischung zugesetzt wird. Ferner eignen sich hierzu die gerösteten *Oxyde des Mangans* oder *Eisens*, welche noch den Vorteil zeigen, daß sie auch die Verbrennung unterhalten können und dadurch die Beifügung von *Kohle* oder dergl. zu der Chlorat- oder Perchloratmischung entbehrlich machen. Die Oxyde des Mangans oder Eisens wird man daher zweckmäßig dann verwenden, wenn Sauerstoff ohne B. von Kohlensäure dargestellt werden soll.

Mischungen dieser Art sind z. B.: 100 g getrocknetes, sehr fein pulverisiertes *Kaliumchlorat*, 40—60 g fein gepulvertes *Manganoxyd*; ferner: 100 g Kaliumchlorat, 40—60 g Manganoxyd u. 5—20 g gebrannte Infusorienerde; ebenso: 100 g Chlorat, 20—40 g gebrannte Infusorienerde und 3—5 g trockne, gepulverte *Holzkohle.*

Kl. 12i. Nr. 194864 vom 23/12. 1906. [30/1. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Entfernen des Arsens aus Flüssigkeiten und Gasen, in denen das Arsen als Chlorid oder Fluorid vorhanden ist.* An Stelle der bisher zur *Entarsenierung* benutzten, durch Waschen mit W. aber nicht gänzlich vom *Arsen* zu befreienden *Öle* sollen nun *Benzol oder Derivate davon*, besonders *Dichlorbenzol*, benutzt werden, welche einen größeren Wirkungswert haben und sich völlig regenerieren lassen. Hierzu wird das Benzol nach seiner Sättigung mit Arsen mit etwa der doppelten Menge W. behandelt. Das Benzol wird auf diese Weise vollkommen von den Arsenverbb. befreit. Ist die entarsenierte Fl. z. B. Schwefelsäure, so ist sie vollkommen farblos. Das Benzol und Dichlorbenzol haben vor dem Öl den weiteren Vorteil, daß sie bei ihrer Verwendung für den gedachten Zweck nicht kühl gehalten zu werden brauchen.

Kl. 12i. Nr. 194879 vom 28/6. 1906. [30/1. 1908].

Rudolf Frank, Grunewald b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefeltrioxyd.* Durch Verbrennung von Schwefel unter einem Druck von 40—50 Atm.

werden, wie bekannt, etwa 50% des Schwefels zu Schwefeltrioxyd verbrannt. Das neue Verf. beruht nun auf der Beobachtung, daß diese B. von *Schwefeltrioxyd* bei höherem Druck, d. h. über 100 Atm., quantitativ erfolgt. Als Ausgangsprod. nimmt man am besten ein Gemisch *schwefliger Säure* mit *überschüssigem Sauerstoff*.

Wie bei den Dieselmotoren die Zündung des Gasgemisches unter hohem Druck erfolgt, so erfolgt hier die Verbrennung der schwefligen S mit Sauerstoff in ganz analoger Weise. Ein Kompressor für hohen Druck saugt ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Überschusse an und komprimiert das Gemisch auf einen Druck über 100 Atm. Es findet glatt die B. von Schwefeltrioxyd statt. Die bei der Rk. frei werdende Wärmemenge kann zur Vorwärmung des Gasgemisches verwendet werden.

Das unter hohem Druck aus dem Kompressor austretende Gas wird expandieren gelassen. Hierbei wird die Temperatur derart herabgesetzt, daß eine Verflüssigung u. weiter ein Festwerden des Schwefeltrioxyds erfolgt. Man erhält *festes Trioxyd*, während der überschüssige Sauerstoff verdampft u. es entsteht durch seine rasche Verdampfung u. die dadurch erzielte weitere Temperaturherabsetzung eine derartige Temperatur, daß jeder Verlust an Trioxyd ausgeschlossen ist. Es liegt also ein *Verf. zur direkten Gewinnung festen Trioxyds* vor.

Kl. 12i. Nr. 194881 vom 22/2. 1907. [1/2. 1908].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von pulvrigem, wasserfreiem, unterschwefligsaurem Natrium*. Das neue Verf. zur Darst. von *Thiosulfat* in wasserfreier, fester, pulvriger Form besteht darin, daß man über wasserfreies, festes, pulvriges *Natriumhydrosulfid* bei höherer Temperatur (etwa 100—150°) *Sauerstoff* (atmosphärische Luft) leitet. Der Sauerstoff wird dabei unter B. von Thiosulfat nach der Gleichung:

$$2NaHS + 4O = Na_2S_2O_3 + H_2O$$

quantitativ absorbiert. Soll aus dem erhaltenen trockenen, leicht zerreiblichen und für viele Fälle direkt verwendbaren Prod. *unterschwefligsaures Natrium in krystallisierter Form* gewonnen werden, so ist es, da das erhaltene Prod. sehr reich an wasserfreiem, unterschwefligsaurem Natrium ist, möglich, durch Auflösen desselben in h. W. Lauge von einer Konzentration zu erhalten, wie solche zur Krystallisation erforderlich ist.

Die Rk. tritt auch ein, wenn über *festes, pulveriges Schwefelnatrium* bei höherer Temperatur ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff in den entsprechenden Verhältnissen geleitet wird, jedoch wird hierbei eine reine Rk. nicht erhalten.

Kl. 12k. Nr. 194446 vom 27/4. 1907. [20/1. 1908].

Chemische Fabrik „Schlempe“, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung steinharter und widerstandsfähiger Cyanbriketts*. Um die bei der bisherigen Herst. solcher *Cyanbriketts* durch Schmelzen von Cyanalkalien erforderliche Schmelzarbeit zu ersparen, werden nun die Cyanalkalikrystalle in bekannter Weise zu Briketts gepreßt und diese alsdann sofort nach dem Verlassen der Presse in einem geschlossenen Raum, der unter starker Luftleere steht, mehrere Stunden lang auf einer Temperatur von etwa 70° oder auch darüber erhalten. Die Briketts verlieren hierbei die während der Brikettierung wieder aufgenommenen kleinen Wassermengen und nehmen dabei die steinharte Form an, die sowohl mechanischen Einflüssen, als auch solchen der Atmosphärilien vollkommen widersteht, während andererseits die neuen Briketts sich leichter in W. lösen als die bisher durch Schmelzen und Formen gewonnenen.

Kl. 12i. Nr. 193768 vom 28/4. 1906. [3/1. 1908].

Johan Jacob Rink, Kopenhagen, *Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloridlösungen unter Verwendung einer Quecksilberkathode.* Das neue Verf. zur *elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloridlösungen* unter Verwendung einer *Quecksilberkathode* u. bei gesonderter Speisung des an die Anode grenzenden Teiles der Arbeitslösung, d. h. unter Verwendung zweier Konzentrationskreisläufe für diese Lsg., ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß unter entsprechender Teilung des Arbeitsraumes mittels eines Diaphragmas nicht nur in der an das Quecksilber, sondern auch in der an die Anode grenzenden Schicht eine hohe Konzentration der Arbeitslösung aufrechterhalten wird. Bei dem bereits bekannten Verf., bei welchem ebenfalls zwei Konzentrationskreisläufe, jedoch kein Diaphragma vorgesehen sind, ist man an die Verwendung einer verd. Anodenlösung bei ausschließlich wagerechter Anbringung der Elektroden u. bei verhältnismäßig großem Elektrodenabstand gebunden, was hier nicht der Fall ist. Von der üblichen Verwendung von Diaphragmen zur Abtrennung von heterogenen Fll. unterscheidet sich das neue Verf. prinzipiell dadurch, daß die Flüssigkeitsschichten zu beiden Seiten des Diaphragmas hier identisch sind.

Kl. 12o. Nr. 192519 vom 5/11. 1905. [20/12. 1907].

O. Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Nitrosobenzol und anderen Nitrosokörpern.* Das bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol als erstes Reduktionsprod. entstehende Nitrosobenzol konnte man bisher als solches nicht fassen, sondern nur durch indirekte Methoden nachweisen, da es bei den gewöhnlichen Reduktionsverf., die sich teils saurer, teils alkal. Elektrolyten bedienen, entweder sofort einer weitergehenden Reduktion unterliegt oder sich mit gleichzeitig gebildetem Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol vereinigt. Der Vers. zeigt nun, daß man *Nitrosobenzol* in freiem Zustande u. mit guter Ausbeute erhalten kann, wenn man *Nitrobenzol* unter Verwendung neutraler Elektrolyte, wie z. B. der Sulfate der Alkalien, des Magnesiums, Aluminiums u. a., der *elektrolytischen Reduktion* in Bädern ohne Diaphragma unterwirft, wobei es zweckmäßig ist, für Kühlung der Elektrolyte oder der Elektroden zu sorgen.

Die B. des Nitrosobenzols scheint dabei zum großen Teil eine sekundäre zu sein, indem primär an der Kathode *Phenylhydroxylamin* entsteht, welches, sobald es zur Anode gelangt, dort zu Nitrosobenzol oxydiert wird.

Man kann infolgedessen auch Bäder mit Diaphragmen benutzen, wobei man den Elektrolyten abwechselnd zur Kathode und Anode führt. Nur muß man in diesem Falle besonders dafür sorgen, daß Kathoden- und Anodenraum während des Prozesses neutral bleiben, was leicht durch geeignete Zusätze geschehen kann.

Kl. 12o. Nr. 192565 vom 26/8. 1906. [20/12. 1907].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität aus der britischen Anmeldung vom 26/10. 1905 anerkannt.)

Edward Charles Spurge, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette C_3H_5 durch Oxydation mit Ozon.* Das Verf. zur Herst. von *Aldehyden* aus aromatischen Verbb. mit der Seitenkette C_3H_5 durch Oxydation mit *Ozon* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Ggw. einer wss. Bisulfitlsg. durchführt. Bei der in dieser Weise bewirkten Oxydation von *Isoeugenol* verbindet sich das entstandene *Vanillin* mit dem Bisulfit und bildet eine in der Bisulfitlsg l. Verb.; außerdem wird ein Teil des Bisulfits in Sulfat umgewandelt, das sich in fein verteiltem Zustande niederschlägt. Dieser Nd. befördert die Verteilung des Isoeugenols und unterstützt das eine Emulsion

bewirkende Verhalten der Vanillinbisulfitverb. Die Entstehung von Harz wird erheblich herabgemindert.

Kl. 12p. Nr. 192473 vom 29/3. 1907. [2/12. 1907].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer Arsen, Eisen und Phosphor enthaltenden Verbindung aus Casein.* Bekanntlich läßt sich die bei der Verdauung des *Caseins* mit *Pepsinsalzsäure* entstehende *Paranucleinsäure* bei der Behandlung mit Eisensalzen in der Hitze als paranucleinsaures Eisen abscheiden. Es wurde nun gefunden, daß jene phosphorhaltige Verdauungsfl. beim Behandeln mit *Arsensäure* diese aufzunehmen vermag, und daß diese neue Verb. durch Behandeln mit *Eisensalzen* zur Abscheidung gebracht werden kann. Die so darstellbare Verb. ist ein gelbes Pulver und enthält getrocknet etwa: 14,54% Eisen, 10,23% Arsen, 2,0% Phosphor, 6,7% Stickstoff. Sie ist in A., Bzl., Toluol, Xylol, Chloroform und Aceton in der Kälte und Wärme unl. In Aceton dagegen nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Wärme l. Es ist ferner in verd. und konz. SS. in der Kälte unl., dagegen beim Erhitzen l. Diese sauren Lgg. geben mit Schwefelwasserstoff auch beim Kochen keine Abscheidung. Diese schwefelwasserstoffhaltige Fl. färbt sich beim Übersättigen mit Ammoniak dunkelbraun, ohne daß eine Abscheidung auch beim Kochen eintritt. Die saure Lg. gibt ferner mit Tannin einen blauen, mit Jodjodkalium einen roten, mit Ammoniummolybdat einen grünen und mit Phosphorwolframsäure oder Kaliumquecksilberjodid einen weißlichgrauen Nd. Da die Verb. in verd. SS. bei Körpertemperatur unl., dagegen in verd. Alkalien z. B. selbst in 0,2%iger Sodalsg. ohne Zers. löslich ist, so ist sie geeignet, als Arsen- und Eisenpräparat therapeutisch verwendet zu werden. Sie kann den Magen nicht belästigen und gelangt erst im alkalischen Darmsaft vollständig zur Aufnahme.

Bibliographie.

Atti del VI. Congresso internazionale di Chimica applicata. Rom 1907. Tipografia nazionale di G. Bertero. 7 Bände. Preis 60 Francs. Einzelband 12 Francs. (Buchhandlung E. Loescher & Co., Rom.)

Kraus, E. H., Essentials of Cristallography. Ann Arbor 1906. 8. 172 pg. with figures. cloth. Mark 8.

Landauer, J., Die Lötrohranalyse. Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen auf trockenem Wege. 3., verbesserte u. vermehrte Auflage. Berlin 1908. 8. VII u. 186 SS. mit 30 Figg. Leinenband. Mark 6.

de Launay, L., L'Or dans le monde. (Géologie; extraction; économie politique.) Paris 1907. 12. 287 pg. Mark 3.

Lewes, V. B., Liquid and Gaseous Fuels and the part they play in modern Power Production. London 1907. 8. 350 pg. cloth. Mark 6,20.

Lewis, E. J., Inorganic Chemistry. Cambridge 1907. 8. 424 pg. cloth. Mark 5,20.

Meyer, V., u. Jacobson, P., Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Auflage, herausgegeben von P. Jacobson. (2 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil; Verbindungen der Fettreihe. Neu bearbeitet von **P. Jacobson** und **R. Stelzner**. (2 Teile in 4 Abteilungen.) Teil 1: Allgemeiner Teil; die aliphatischen Kohlenwasserstoffe u. ihre einwertigen Abkömmlinge. Abteil. 2. Leipzig 1907. gr. 8. SS. XVI u. 449—1060 mit Figg. Mark 17,20.

Teil I, jetzt vollständig, 1076 SS. mit Figg. Mark 28.

Schluß der Redaktion: den 17. Februar 1908.

se:

M. 29180. **Sauerstoff- u. Stickstoffgewinnungsverfahren** aus flüssiger Luft durch mehrfache Destillation (Rektifikation, Dephlegmation). Rudolf Mewes, Berlin. 10/2. 1906.

G. 24320. **Phosphor**, Verfahren und Vorrichtung, um — und andere Verunreinigungen aus Stahl oder Eisen in elektrischen Kontaktöfen zu entfernen. Eugen Assar Alexis Grönwall, Axel Rudolf Lindblad u. Otto Stalhane, Ludvika, Schweden. 5/2. 1907.

M. 32748. **Eisen**, Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem — aus Roheisen mit hohem Silicium- und Phosphorgehalte mittels vereinigten basischen Windfrisch- und Herdfrischverfahrens. Dr. Otto Maßenez, Wiesbaden. 20/7. 1907.

N. 7946. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. G. Nuth, Villemomble, H. Hold u. H. Ruegg, Paris. 6/1. 1905.

A. 14597. **Triphenylmethanreihe**, Verfahren zur Darstellung chromierbarer, blauvioletter Säurefarbstoffe der —; Zus. z. Pat. 189988. Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 5/7. 1907.

F. 23002. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von orangefarbenen —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/2. 1907.

F. 23033. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von grünschwarzen —; Zus. zur Anm. F. 23002. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/2. 1907.

20. Februar 1908.

L. 23786. **Rückflußkühler**, Offener —. Fa. E. A. Lentz, Berlin. 22/1. 1907.

C. 16051. **Barium- und Strontiumnitrat**, Verfahren zur Herstellung von —. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byck. Charlottenburg. 12/9. 1907.

W. 26735. **Wolframdioxyd**, Verfahren zur Darstellung von —. Westinghouse Metal Filament Lamp Co Ltd., London. 23/11. 1906.

Klasse:

12o. R. 24209. **o-Nitrobenzaldehyd**, Verfahren zur Darstellung von — und o-Nitrobenzaldoxim; Zus. z. Pat. 186881. Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 19/8. 1907.

12p. B. 42671. **Kaffein**, Verfahren zur Herstellung einer Doppelverbindung aus — und Lithiumbenzoat. Dr. Peter Bergell, Berlin. 30/8. 1906.

18b. T. 11023. **Stahl**, Verfahren zur Herstellung von — in kleinen Mengen in der sauren Birne unter Zusatz von Silicium oder siliciumhaltigen Legierungen während des Blasens. Alexandre Tropenas, Montélimar-Drôme, Frankr. 20/2. 1906.

21f. P. 18527. **Glühfäden**, Verfahren zum Herstellen von im wesentlichen aus schwer schmelzbaren Metallen bestehenden —. Adolf Wedekind, Hamburg. 23/5. 1906.

22a. F. 19087. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — für Wolle; Zus. z. Pat. 172168. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12/7. 1904.

22b. A. 14466. **Säurefarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer — der Triphenylmethanreihe; Zus. z. Pat. 189938. Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 27/5. 1907.

28a F. 23298. **Gerbstoffextrakte**, Verfahren zum Entfärben von —. Fa. Carl Feuerlein. Feuerbach-Stuttgart. 8/4. 1907.

30h. P. 20608. **Cascara-Sagrada**, Verfahren zur Herstellung eines entbitterten in Wasser klar löslichen zinkfreien Extrakts aus der —. Dr. Max Penschuck, Offenbach a. M. 23/10. 1907.

48a. L. 24620. **Metallbelegung**, Verfahren zur Reinigung von Metallgegenständen und zur darauf folgenden — auf elektrolytischem Wege unter Verwendung der Metallgegenstände als Kathode in einem alkalischen Bade. Alfred Levy, Paris. 20/7. 1907.

Anzeigen

ir das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Königliche Technische Hochschule zu Danzig. [241]

Die Einschreibungen f. d. Sommerhalbjahr 1908 finden v. 2. März bis 30. April 1908 . Beginn d. Vorlesungen Ende April 1908. Das Progr. wird v. Geschäftszimmer gegen end. von 60 Pfg. einschl. Porto, in das Ausl. gegen 80 Pfg. versandt. **Der Rektor.**

Bad Eisennach i. Thür. ist herrlichst gel. neuerb. Villa mit 12 Zi. u. Zub., Zentralh., elektr. Licht u. sonst. mod. Komfort, ßB. Garten, Autohalle, etc. — **vorzüglich auch für Sanatorien oder Pension passend** — ligat zu verkaufen durch den Besitzer **Lorenz Freitag, Eisennach.** [243]

. Technische Hochschule Stuttgart.

(Abteilung für Chemie, Hüttenwesen und Pharmazie.) [242]

Vorlesungen des Sommerhalbjahres beginnen am 22. April. Eintrittsbedingungen ngeltlich; vollständiges Programm gegen Einsendung von 50 Pf. (Ausland 60 Pf.)

nstitut Dr. Schellenberg, Marburg a. Lahn.

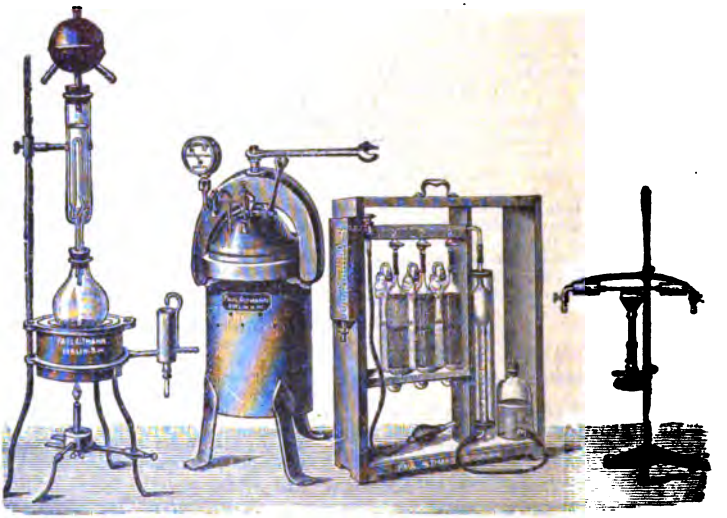
eit 20 Jahren erfolgreichste Vorbereitung auf alle Schulprüfungen, besonders uf **Prima-** und **Maturitätsexamen** neben gleichzeitigem Studium an iesiger Universität. Große Zeitersparnis. Ganz individueller Unterricht. Herrliche gesunde Berglage neben dem Schlosse. [240]

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

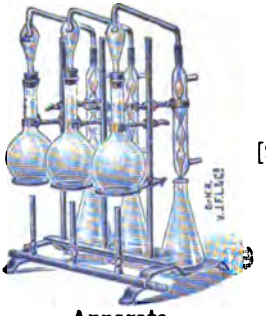
Dr. Hermann Rohrbeck

vorm. J. F. Luhme & Co.,

Berlin NW., Karlstr. 20 a.

Engros! Export!

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



[224]

Apparate
für Bodenuntersuchung — Gasanalyse
Elektrochemie — Milchuntersuchung
Autoklaven — Wasserstrahlgebläse
Gasolinapparate — Destillationsapp.
Brutschränke — Vorlesungsapparate.

Illustrierte Preisverzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheits Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G. M.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61,** Gitschinerstr. 14

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmuster und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.

Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Ein tüchtiger Chemiker

der eine vielseitige Praxis in der Glühstrumpffabrikation, besonders Preßgas, zuweisen hat, wird für Petersburg gesucht. Referenzen und Bedingungen sind zu richten: **An die Central-Annoncen-Expedition L. u. E. Metzl & Co., St. Petersburg, Morskaja 11, sub „Chemiker"** (Rußland).

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karls

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Pflanzen und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Be

CHEMICAL LABORATORY,

Nr. 10.
S. 913—1016.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
11. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **I. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Sartory (A.), Kasten mit selbsttätigem Verschluß 913.
Moye (A.), Vakuumregulator 913.
Lutz (C. W.), Saitenelektrometer 913.
Houstoun (R. A.), Spektrophotometer 914.
Bates (F.), Quarzkeilkompensationssaccharimeter 914.
Schönrock (O.), Quarzkeilkompensationssaccharimeter 914.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wald (F.), Chemische Vorgänge 914.
Bruner (L.) u. Tołłoczko (St.), Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 914.
Biltz (W.), Kolloide und ihre Absorptionsverbb. 915.
Cathiard (A.), Flammen als Ventil für Wechselströme 915.
Ries (Ch.), Phosphor und Paraffinflamme im elektr. Feld 915.
Guye (C. E.) u. Zebrikow (L.), Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden 915.
Grau (A.) u. Russ (F.), Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden 915.
Deininger (F.), Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallen etc. 916.
Mendenhall (C. E.) u. Ingersoll (L. R.), Nernststifte 916.
Asteroth (P.), Einfluß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf die magnet. Eigenschaften von Legierungen 916.
Rieder (J.), Photographische Aufnahme elektrischer Wellen 916.
Barkla (Ch. G.), x-Strahlen und zerstreute x-Strahlen 917.
Guye (C. E.), Schidlof (A.) u. Kernbaum (M.), Wrkg. von X-Strahlen auf radioaktive Körper 917.
Jaffé (G.), Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen 917.

Meyer (E.) u. Regener (E.), Schwankungen der radioaktiven Strahlung. Best. des elektrischen Elementarquantums 918.
Becquerel (J.), Magneto-opt. Erscheinungen in Krystallen bei der Temperatur der fl. Luft 918.
Stark (J.), Energetik u. Chemie der Bandenspektra 919.
Wolff (J.), Mineralsalze als Peroxydasen 920.
Duclaux (J.), Calorimetrische Methode zum Studium langsamer Rkk. 921.

Anorganische Chemie.

Kastle (J. H.) u. Mc Hargue (J. S.), Verbrennung des S in Luft und O 921.
Gutmann (A.), Einw. von Carbonaten auf Tetrathionate 921.
Warburg (E.) u. Leithäuser (G.), Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektra im Ultrarot 922.
Browne (A. W.) u. Shetterly (F. F.), Oxydation des Hydrazins 923.
Noyes (W. A.), Atomgew. des H 923.
Noyes (W. A.) u. Weber (H. C. P.), Atomgew. des Cl 924.
Weber (H. C. P.), Platinchlorwasserstoffsäure 925.
Mc Phail Smith (G.), Diffusion von Metallen in Hg 925.
Wood (R. W.), Positive Elektronen im Natriumatom 925. — Anomale magnetische Rotationsdispersion von Neodym 927.
Baxter (G. P.) u. Brink (F. N.), D. der Jodide des Na etc. 926.
D'Ans (J.), Ammoniumsyngenit 926.
Dufour (A.), Phänomen von Zeeman 926.
Meyer (R. J.) u. Rötgers (K.), Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde MnO_2 und Mn_2O_3 in Luft und O 927.
Bellucci (I.) u. (L.), Schwefelverbb. von Ni und Co 927.
Schlundt (H.) u. Moore (R. B.), Anomales Verhalten in der Radioaktivität von Uranverbb. 928.
Wilde (H.), Atomgew. des Ra 929.
Schmidt (H. W.), Zerfall von Radium B u. Radium C bei hohen Temperaturen 929.
Szilard (B.), Radioblei 929.
Strömholm (D.), Einw. von Ammoniak oder Aminen auf Mercurisalze 929.
Gutbier (A.) u. Hüttlinger (A.), Rhodium 931.

Organische Chemie.

Fischer (Emil) u. Wrede (F.), Best. der Verbrennungswärme von organ. Verbb. 932.
Noyes (W. A.) u. Phillips (E. F.), Kp. des Isobutans 933.
Cuno (E.), Lagg. in Gemischen von A. und W. 933.
Dörsing (K.), Geschwindigkeit des Schalles in Fll. 933.
Carlson (T.), Organische Nitrate 933.
v. Meyer (E.), Formaldehydnatriumhydrosulfit 934.
Wheeler (A. S.), Miller (C. W.), Dickson (W. S.) u. Jordan (St.), Kondensation von Chloral mit primären Aminen 935.
Harries (C.) u. Hohenemser (P.), Monomolek. Succinaldehyd 936.
Barrett (E.) u. Lapworth (A.), Einfluß von SS. und Basen auf die Geschwindigkeit der B. des Acetoxims 937.
Forster (M. O.) u. Fierz (H. E.), Triazoessigsäure und Triazoaceton 937.
Langheld (K.), Rindergalle 939.
Kiliani (H.), Saccharinsäuren 940.
Borsche (W.) u. Mens (W.), Phenylcyclopentan 942.
Obermiller (J.), Orientierende Einflüsse im Benzolkern 946.
Spencer (J. F.) u. Stokes (E. M.), Direkte Rk. zwischen Arylhalogeniden und Mg 947.
Mascarelli (L.), Gleichgewichte in ternären Systemen 947.
Bouveault (L.), Chloranil und Hydrochloranil 948.
Conduché (A.), Oxyharnstoffe und Carbamidoxime 948. — Molekularrefraktionen einiger Carbamidoxime 951.
Kling (K.), p-Tolylacetaldehyd 951.
Kötz (A.) u. Götz (C.), Phenol und Salicylsäure aus Hydrobenzolderivaten 952.
Schultz (G.) u. Ichenhaeuser (E.), Disazofarbstoffe aus Phenol und Kresolen 953.
Green (A. G.) u. King (P. E.), Phenol- u. Hydrochinonphthaleinsalze 955.
Bourdier (L.), Verbenalin 955.
Francesconi (L.) u. Cusmano (G.), Einw. von freiem Hydroxylamin auf das Santonin 956.
Kożniewski (T.) u. Marchlewski (L.), Chlorophyll 957.
Willstätter (R.) u. Pfannenstiel (A.), Rhodophyllin 957.
Fischer (O.) u. Prause (G.), Aufspaltung des Imidazolringes bei Amarin und Anisin 961.
Acree (S. F.) u. Shadinger (G. H.), Affinitätskonstanten und die Konstitution von Urazolen 962.
Senier (A.) u. Austin (P. C.), Kondensation von Methylendichlorid und 1-substituierten-2-Naphthylaminen 963.
Rabe (P.), Cinchonin 964.
Barbier (Ph.) u. Sisley (P.), Safranine 965.
Osborne (Th. B.) u. Clapp (S. H.), Hydrolyse der Weizenproteine 965.
Mellanby (J.) u. Lewis (G. H.), Fällung der Proteine des Pferdeserums 965.

Physiologische Chemie.

von Dungern u. Coca, Hämolyse durch Kombinationen von ölsaurem Na, Ölsäure, Kieselsäure und Serum 966.
Bayliss (W. M.), Erhöhte elektr. Leitfähigkeit unter der Wirkung des Trypsins 966.
Granström (E.), Fermentative Veränderung der Glyoxylsäure durch Organbrei 967.
Rutherford (Th. A.) u. Hawk (P. B.), Zus. der Haare von verschiedenen Rassen 967.

Boycott (A. E.) u. Damant (G. C. C.), Im Verdauungskanal v. Ziegen erzeugte Mengen von CH_4, H und CO_2 967.
Friedemann (U.) u. Isaac (S.), Parenteraler Eiweißstoffwechsel 967.
Falta (W.) u. Whitney (J. L.), Eiweiß- u. Mineralstoffwechsel pankreasdiabetischer Hunde 968.
Barcroft (J.) u. Mines (G. R.), Wrkg. von *Hirudin* auf die Gase im arteriellen Blut 968.
Tonegutti (M.), Einführung von Arsenigsäureanhydrid in den Tierorganismus 969.
Friedmann (E.), Verhalten v. Aminosäuren im Organismus des Hundes 969. 970. 971. — Synthese der Acetessigsäure bei Leberdurchblutung 971.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Leach (M. F.), Chemie des Bac. coli comm. 972.
Pringsheim (H.), Assimilation des Luftstickstoffes 972.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Raschig (F.), Best. des m-Kresols in Kresolgemischen 973.
Jellinek (S.), Gefahren des elektrischen Betriebes 973.
Grimmer, Milchchemie u. Molkereiwesen 973.
Salvadori (R.) u. Maszaron (A.), Weine aus der Provinz Florenz 973.
Guignard (L.), Giftigkeit der ungarischen Bohnen 974.
Ziegler (H.), Zichorie 975.
Langbein (H.), Calorimetr.-analyt. Unters. von Kakao 975.
Alway (F. J.) u. Pinkney (R. M.), Einfluß des Stickstoffperoxyds auf Weizenmehl 976.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel etc. 977.
Salkowski (E.), Arsen und Phosphor enthaltende Eisenverb. 978.
Rosenthaler (L.) u. Siebeck (A.), Extractum ferri pomati 978.
Yakimow (W. L.), Zers. des Atoxyls 979.
Goris (A.) u. Crété (L.), Wert des Polygonum cuspidatum als Abführmittel 979.
Tunmann (O.), Beimengung der Senegawurzel 979.

Agrikulturchemie.

Störmer (K.), Wrkg. des CS_2 etc. auf den Boden 980.
Kühl (H.), Denitrifikationsprozess 980.
Fischer (H.), Denitrifikationsvers. 981.
Schreiner (O.) u. Reed (H. S.), Herabsetzung der Toxizität organischer Verbb. durch $NaNO_3$ und $CaCO_3$ 981.

Mineralogische und geologische Chemie.

Doelter (C.), Dissoziation der Silicatschmelzen 981.
Mügge (O.), Zustandsänderung des Quarzes bei 570° 982.
Busz (K.), Kainit 982.
Bauer (M.), Laterit 982.
Milch (L.), Glaukophangesteine 983.
Philippi (E.), Dolomitbildung 983.
Aschan (O.), Wasserlöal. Humusstoffe der nordischen Süßgewässer 984.
Sarasin (E.), Guye (C. E.) u. Micheli (J.), Radioaktivität der Quelle von Lavey-les-bains 984.
Rinne (F.) u. Boeke (H. E.), El Inca, ein Meteoreisen 984.

Analytische Chemie.

Bone (W. A.) u. Wheeler (R. V.), Gasanalyt. App. 985.
Barberio (M.), Best. der Acidität der monometallischen Phosphate im Mageninhalte 986.
Schürmann (E.) u. Scharfenberg (W.), Analyse von Weißmetallen etc. 986.
Caffin (A.) u. Dhuique-Mayer (F.), Analyse des Ferrochroms 986.
Woy (R.), Handelsanalyse des Natriumsulfats 987.
Busch (M.) u. Blume (G.), Best. der Pikrinsäure 988.
Gasis (D.), Unterscheidung verschiedener Pflanzeneiweißarten mit Hilfe spezifischer Sera 988.
Mathewson (W. E.), Best. des Gliadins 988.
Wacker (L.), Best. der Molekulargröße von Kohlehydraten 989.
Anselmino (O.), Prüfung von Saccharum Lactis 990.
Bolland (A.), Aloinrek. des Oxyhämoglobins 990.
Hinrichsen (F. W.) u. Kedesdy (E.), Jodometr. Best. von Gerb- u. Gallussäure 990.
Kedesdy (E.), Nachw. von Gerb- und Gallussäure mittels Molybdänsäurelsg. 991.
Procter (H. R.), Analyse v. Gerbstoffen 991.
Puckner (W. A.), Alkaloidbest. 992.
Linde (O.), Maßanalyt. Best. der Alkaloide 992.
Parry (E. J.), Verfälschtes Citronenöl 992.
Dohme (A. R. L.) u. Engelhardt (H.), Sandelholzöl 992.
Bartsch (C.), Einfluß höherer Wärmegrade auf die Festigkeitseigenschaften von Pergamentpapier etc. 992.

Technische Chemie.

Beasley (C. H.) u. (F. G.), Registrierendes Gascalorimeter 993.
Cellarius (R.), Salzsäure-Tourills 993.
Cohn (L. M.), Glüh- und Härteöfen 993.
Walton (T. U.), Ansatz in den Kesselröhren einer Lokomotive 993.
Hölbling (V.) u. Preiß (J.), Anorgan.-chem. Großindustrie 994.
Rohland (P.), Estrichgips 994.
Ishewski (W.), Elektrische Schmelzöfen für Stahl 994.
Bengough (G. D.) und Hudson (O. F.), Heißbearbeitung von Kupfer-Zink-Legierungen 994.

Crampton (C. A.) u. Tolman (L. M.), Veränderungen, die beim Lagern von Branntwein in Holzfässern auftreten 994.
Breda (H.), Extraktion von Fetten 995.
Röhmer, Kondensierte Milch und Milchpulver 995.
Schwalbe (C. G.), Teerfarbenfabrikation u. Farbenchemie 995.
Massot (W.), Faser- und Spinnstoffe 995.
Wright (A. M.), Selbstentzündung gewisser Wollsorten 995.
Richter (M. M.), Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie 996.

Patente.

Scholvien (K.), Milchsäurehaltige Biere 996*.
Barbet (E.), Entschwefelung mittels schwefliger S. aseptisch gemachter Fruchtsäfte 996*.
Haase (M.), Alkalisuperoxydpatrone 997*.
Ulzer (F.) u. Batik (J.), Phosphorsäureester 997*.
Klein (A.), Jod u. Quecksilber enthaltendes Cantharidinsäurederiv. 997*.
Basler (J.) & Cie., Oxalsäureester des Isoborneols 998*.
Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Konz. Ameisensäure aus Formiaten 998*.
Kuratorium der Georg u. Franziska Speyerschen Studienstiftung, Derivv. der p-Aminophenylarsinsäure 998*.
Pauly (H.), Cycl. Kohlensäureester von Protocatechualdehyd 999*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Aminooxyderivate des Phenylnaphtimidazols 999*. — Brauner Schwefelfarbstoff 1014*. — Gelbbrauner Schwefelfarbstoff 1014*.
Einhorn (A.), C, C-Dialkylbarbitursäuren 1000*. — Diamino- und alkylierte Diaminobenzoylalkamine 1004*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, 2,4,6-Trioxypyrimidin und dessen 5-Mono- und Dialkylderivate 1000*.
Scheitlin (E.), 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon 1001*.
Bauer (R.), Isatin 1001*.
Sarason (L.), Kondensationsprodd. aus Phenolen und Formaldehyd 1002*.
Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Amylamin 1002*.
Ullmann (F.), p-Nitrodiphenylamin 1003*.
Riedel (J. D.), Cholin aus Lecithin 1003*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Methylthiosalicylsäure 1004*. — p-Aminobenzoesäurealkaminester 1004*. — o-Oxyazofarbstoffe 1011*.
Wolffenstein (R.) u. Böters (O.), Hydroxylierte Nitroverbb. der aromat. Reihe 1005*.
Imbert (G.) u. Consortium für elektrochemische Industrie, Phenylglycinester 1006*.
Lux (J.), Leuchtfäden aus W oder Mo für elektr. Glühlampen 1006*. — Behandlung von Metalleuchtkörpern zwecks Beurteilung ihrer Qualität 1009*. — Dünne elektr. Glühfäden 1010*.
Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft, Elektrode für Bogenlampen 1006*.
Kužel (H.), Glühkörper aus Cr, Mn etc. 1007*. — Glühkörper aus kolloidalen schwerschmelzbaren Metallen 1007*. 1008*. — Verbindungen zwischen Glühkörpern und Einführungsdrähten 1008*. — Stromleitende Verbindungen zwischen Glühkörpern aus Leitern erster Klasse 1008*.
Siemens & Halske, Glühfäden für elektr. Glühlampen aus oxydhaltigem Thoriummetall 1009*. — Plastische Masse aus Wolframverbb. 1009*. 1010*.
Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Leuchtkörp. für elektr. Glühlampen aus hitzebeständigen, unedlen Metallen 1010*.
Planchon (F. J.), Metallfäden für Glühlampen 1010*.
Sulzberger (N.), Azofarbstoffe 1011*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 1012*. — Stickstoffhaltige Anthracenderivate 1013*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Farbstoffe der Anthracenreihe 1013*. — Fein verteilte, leicht verküpbare, bezw. lösl. Farbstoffe 1016*.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Tri- und Tetrabromderivate des Indigos 1014*. — Halogenderivate des β-Naphthindigos 1015*. — Beständige Chlorderivate des Indigos 1015*.
Kalle & Co., Blaue Wollfarbstoffe 1015*.

Bibliographie 1016.

Acree, S. F. 962.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 999. 1014.
Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft 1006.
Alway, F. J. 976.
Anselmino, O. 990.
Aschan, O. 984.
Asteroth, P. 916.
Austin, P. C. 963.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 1013. 1016.
Barberio, M. 986.
Barbet, E. 996.
Barbier, Ph. 965.
Barcroft, J. 968.
Barkla, Ch. G. 917.
Barrett, E. 937.
Bartsch, C. 992.
Basler, J. & Cie. 998.
Bates, F. 914.
Batik, J. 997.
Bauer, M. 982.
Bauer, R. 1001.
Baxter, G. P. 926.
Bayliss, W. M. 966.
Beasley, C. H. 993.
Beasley, F. G. 993.
Becquerel, J. 918.
Bellucci, I. 927.
Bellucci, L. 927.
Bengough, G. D. 994.
Bilts, W. 915.
Blume, G. 988.
Boehringer, C. F. & Söhne 1000.
Boeke, H. E. 984.
Böters, O. 1005.
Bolland, A. 990.
Bone, W. A. 985.
Borsche, W. 942.
Bourdier, L. 955.
Bouvesult, L. 948.
Boycott, A. E. 967.
Breda, H. 995.
Brink, F. N. 926.
Browne, A. W. 923.
Bruner, L. 914.
Busch, M. 988.
Buss, K. 982.
Caffin, A. 986.
Carlson, T. 933.
Cathiard, A. 915.
Cellarius, R. 993.
Chem. Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer 998.
Chem. Werke vorm. Dr. Heinrich Byk 1002.
Clapp, S. H. 965.
Coca 966.
Cohn, L. M. 993.
Conduché, A. 948. 951.
Consortium für elektrochem. Industrie 1006.
Crampton, C. A. 994.
Crété, L. 979.
Cuno, E. 933.
Cusmano, G. 956.
Damant, G. C. C. 967.
D'Ans, J. 926.
Deininger, F. 916.
Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft) 1010.
Dhuique-Mayer, F. 986.
Dickson, W. S. 935.
Doelter, C. 981.
Dörsing, K. 933.
Dohme, A. R. L. 992.
Duclaux, J. 921.
Dufour, A. 926.
von Dungern 966.
Einhorn, A. 1000. 1004.
Engelhardt, H. 992.
Falta, W. 968.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1012. 1013.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 1003. 1004. 1011.
Fiers, H. E. 937.
Fischer, E. 932.
Fischer, H. 981.
Fischer, O. 961.
Forster, M. O. 937.
Francesconi, L. 956.
Friedemann, U. 967.
Friedmann, E. 969. 970. 971.
Gasis, D. 988.
Gesellschaft für chem. Industrie in Basel 1014. 1015.
Goris, A. 979.
Götz, C. 953.
Granström, E. 967.
Grau, A. 915.
Green, A. G. 955.
Grimmer 973.
Guignard, L. 974.
Gutbier, A. 931.
Gutmann, A. 921.
Guye, C. E. 915. 917. 984.
Haase, M. 997.
Harries, C. 936.
Hawk, P. B. 967.
Hinrichsen, F. W. 990.
Hölbling, V. 994.
Hohenemser, P. 936.
Houstoun, R. A. 914.
Hudson, O. F. 994.
Hüttlinger, A. 931.
Ichenhaeuser, E. 953.
Imbert, G. 1006.
Ingersoll, L. R. 916.
Isaac, S. 967.
Ishewski, W. 994.
Jaffé, G. 917.
Jellinek, S. 973.
Jordan, St. 936.
Kalle & Co. 1015.
Kastle, J. H. 921.
Kedesdy, E. 990. 991.
Kernbaum, M. 917.
Kiliani, H. 940.
King, P. E. 955.
Klein, A. 997.
Kling, K. 951.
Kötz, A. 952. 953.
Koźniewski, T. 957.
Kühl, H. 980.
Kuratorium der Georg u. Franziska Speyerschen Studienstiftung 998.
Kužel, H. 1007. 1008.
Langbein, H. 975.
Langheld, K. 939.
Lapworth, A. 937.
Leach, M. F. 972.
Leithäuser, G. 922.
Lewis, G. H. 965.
Linde, O. 992.
Luts, C. W. 913.
Lux, J. 1006. 1009. 1010.
Mc Hargue, J. S. 921.
McPhail Smith, G. 925.
Marchlewski, L. 957.
Mascarelli, L. 947.
Massot, W. 995.
Mathewson, W. E. 988.
Mazzaron, A. 973.
Mellanby, J. 965.
Mendenhall, C. E. 916.
Menz, W. 942.
Meyer, E. 918.
v. Meyer, E. 934.
Meyer, R. J. 927.
Micheli, J. 984.
Milch, L. 983.
Miller, C. W. 935.
Mines, G. R. 968.
Moore, R. B. 928.
Moye, A. 913.
Mügge, O. 982.
Noyes, W. A. 923. 924. 933.
Obermiller, J. 946.
Osborne, Th. B. 965.
Parry, E. J. 992.
Pauly, H. 999.
Pfannenstiel, A. 957.
Philippi, E. 983.
Phillips, E. F. 933.
Pinkney, R. M. 976.
Planchon, F. J. 1010.
Prause, G. 961.
Preiß, J. 994.
Pringsheim, H. 972.
Procter, H. R. 991.
Puckner, W. A. 992.
Rabe, P. 964.
Raschig, F. 973.
Reed, H. S. 981.
Regener, E. 918.
Richter, M. M. 996.
Riedel, J. D. 1003.
Rieder, J. 916.
Ries, Chr. 915.
Rinne, F. 984.
Röhmer 995.
Rosenthaler, L. 978.
Rötgers, K. 927.
Rohland, P. 994.
Russ, F. 915.
Rutherford, Th. A. 967.
Salkowski, E. 978.
Salvadori, R. 973.
Sarasin, E. 984.
Sarason, L. 1002.
Sartory, A. 913.
Scharfenberg, W. 986.
Scheitlin, E. 1001.
Schidlof, A. 917.
Schlundt, H. 928.
Schmidt, H. W. 929.
Scholvien, K. 996.
Schönrock, O. 914.
Schreiner, O. 981.
Schultz, G. 953.
Schürmann, E. 986.
Schwalbe, C. G. 995.
Senier, A. 963.
Shadinger, G. H. 962.
Shetterly, F. F. 923.
Siebeck, A. 978.
Siemens & Halske 1009. 1010.
Sisley, P. 965.
Spencer, J. F. 947.
Stark, J. 919.
Stokes, E. M. 947.
Störmer, K. 980.
Strömholm, D. 929.
Sulzberger, N. 1011.
Szilard, B. 929.
Tołłoczko, St. 914.
Tolman, L. M. 994.
Tonegutti, M. 969.
Tunmann, O. 979.
Ullmann, F. 1003.
Ulzer, F. 997.
Wacker, L. 989.
Wald, F. 914.
Walton, T. U. 993.
Warburg, E. 922.

Weber, H. C. P. 924. 925.
Wheeler, A. S. 935.
Wheeler, R. V. 985.
Whitney, J. L. 968.
Wilde, H. 929.
Willstätter, R. 957.
Wolff, J. 920.
Wolffenstein, R. 1005.
Wood, R. W. 925. 927.
Woy, R. 987.
Wrede, F. 932.
Wright, A. M. 995.
Yakimow, W. L. 979.
Zebrikow, L. 915.
Ziegler, H. 975.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

24. Februar 1908.

4f. B. 47698. **Gasglühkörper**, Verfahren zur Herstellung von — durch Behandeln der mit Leuchtsalzen imprägnierten Gewebe mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung. Cerofirm-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 19/9. 1907.

6b. St. 11832. **Spiritus**, Verfahren und Apparat zum Abscheiden von Vor- und Nachlaufprodukten aus —. Max Strauch, Neiße i. Schl. 28/1. 1907.

12c. G. 25162. **Lösen**, Vorrichtung zum — von festen Körpern in Flüssigkeiten. Emil Gminder, Reutlingen. 28/6. 1907.

12i. E. 12746. **Ozon**, Apparat zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 120173. William Elworthy, London. 31/7. 1907.

12k. F. 21119. **Ammoniak**, Verfahren zur Gewinnung von — aus den Destillationsgasen der Kohle, bei welchem die Gase mit dem aus dem Destillationsapparat kommenden Abwasser gewaschen werden. Dr. August Fillunger, Mähr. Ostrau. 10/1. 1906.

12o. D. 17145. **Oxalsäure**, Verfahren zur Herstellung von — aus zellulosehaltigen Materialien. Dr Albert Droste, München. 1/6. 1906.

12o. F. 22888. **Phenylthioglykol-o-carbonsäure**, Verfahren zur Herstellung von — und deren Salzen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/10. 1906.

12o. K. 33425. **Nitrosobenzylalkohol**, Verfahren zur Darstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung des — sowie von Anthranil. Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 10/12. 1906.

12o. U. 3052. **Polynitrohalogenverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von aromatischen —. Dr. Fritz Ullmann, Berlin. 11/2. 1907.

22e. B. 48183. **Küpenfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines roten — in Substanz oder direkt auf der Faser oder auf anderen Substraten; Zus. zu Anm. B. 45202. Basler Chemische Fabrik, Basel. 4/11. 1907.

27. Februar 1908.

8m. F. 22848. **Schwefelfarbstoffe**. Verfahren zum Färben von Wolle mit —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 16/1. 1907.

Klasse:

8m. F. 22955. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zum Färben mit —; Zus. z. Anm. F. 22848. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 2/2. 1907.

12q. F. 23412. **Azoxy- und Azobenzol**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 24/4. 1907.

21f. W. 28518. **Metallglühfäden**. Verfahren zur Herstellung von — für elektrische Glühlampen aus kohlenstoffhaltigen Rohfäden. Wolfram-Lampen Akt.-Ges., Augsburg. 7/10. 1907.

22c. F. 22872. **Leukogallocyanin**, Verfahren zur Darstellung eines vom Pyrogallol abgeleiteten —. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E. 21/1. 1907.

22e. G. 24888. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des —; Zus. z. Pat. 193488. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 10/5. 1907.

32a. M. 26885. **Quarzglas**, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —. Dr. H. Mehner, Steglitz. 7/2. 1905.

2. März 1908.

12i. G. 24945. **Silicide des Calciums, Bariums und Strontiums**, Verfahren zur Herstellung von —. Fa. Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr. 18/5. 1907.

12i. C. 15734. **Cellulosefabrikation**, Flügelrad-Verdunstungsapparat, insbesondere für die bei der — erhaltenen Laugen. Carl Peter Carlson, Längbros Dingelvik, Schweden. 1/6. 1907.

12p. F. 22941. **Indigoreihe**, Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/1. 1907.

57b. A. 14643. **Mehrfarbenphotographie**. Verfahren zur Herstellung der Teilnegative für — oder Mehrfarbendruck ohne Verwendung von Filtern für die sichtbaren Strahlen, bei welchem die empfindlichen Schichten hauptsächlich für die den Positiv- oder Druckfarben komplementären Spektralfarben sensibilisiert sind. Dr. Eugen Albert, München. 16/7. 1907.

80b. R. 25579. **Portlandzement**, Verfahren zur Herstellung eines weißen —. Charles de la Roche, Paris. 14/12. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

In Bad Eisennach i. Thür. ist herrlichst gel. neuerb. **Villa** mit 12 Zi. u. Zub., Zentralh., elektr. Licht u. sonst. mod. Komfort, groß. Garten, Autohalle, etc. — **vorzüglich auch für Sanatorien oder Pension passend** — billigst zu verkaufen durch den Besitzer **Lorenz Freitag, Eisennach.** [243

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 10. 11. März.

Apparate.

A. Sartory, *Kasten mit selbsttätigem Verschluß.* Die vom Vf. erdachte Anordnung soll es ermöglichen, zur Aufnahme von festen und fl. Substanzen bestimmte *Reagensflaschen* etc. während der Aufbewahrung oder des *Transportes unbeweglich zu machen.* In einer sich unabhängig vom Deckel an der Vorderwand öffnenden Kiste befindet sich eine Anzahl von Gestellen. Die stufenweise angeordneten Bretter sind reihenweise mit Öffnungen versehen, welche die Gefäße gerade aufzunehmen vermögen. An der herunterklappbaren Seite der Kiste ist eine mit Kautschuk bekleidete Holzleiste festgeschraubt. Beim Schließen dieser Seite werden die Flaschen der untersten Reihe durch den Druck dieser Leiste, welche sich direkt auf die Stopfen legt, an ihrem Platz festgehalten. Die Flaschen der anderen Reihen werden durch weitere, bewegliche, unter dem Deckel angebrachte Leisten fixiert. Diese Holzbretter sind an ihren Enden locker von je einer unter dem Deckel befestigten Schraube durchbohrt. Jede Schraube ist von einer Spiralfeder umgeben, welche die Holzleiste vom Deckel wegdrückt. Hierdurch werden diese Leisten auf die Stopfen der Flaschen gepreßt. Figuren erläutern die Anordnung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. 704—5. Dez. 1907. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

A. Moye, *Vakuumregulator.* Bezugnehmend auf den von J. W. HOLTERMAN beschriebenen Vakuumregulator (s. S. 434), weist Vf. auf den von ihm vor Jahren (Ztschr. f. angew. Ch. **98**. 3; C. **98**. I. 362; daselbst auch Figur) beschriebenen *Luftdruckregulator für Dest. unter vermindertem Druck* im Laboratorium hin, der im Gegensatz zu HOLTERMANs App. nur wenig Platz beansprucht. (Chem.-Ztg. **32**. 103. 29/1. [10/1.].) VOLLAND.

C. W. Lutz, *Über ein Saitenelektrometer.* Das Instrument, ein stabiles, leicht transportables Saitenelektrometer mit mikroskopischer Ablesung gewährleistet: großen Meßbereich, große, gleichmäßige Empfindlichkeit, genaue parallaxenfreie Ablesung, schnelle Einstellung, kleine Kapazität, leichte Handhabung, Unempfindlichkeit gegen Neigung oder Erschütterung. Zwischen zwei Bernsteinstopfen sitzt vertikal ein WOLLASTONscher Draht von 1—2 μ Durchmesser und 6 cm Länge, dessen Spannung meßbar reguliert werden kann. Parallel befinden sich zwei Schneiden, die geladen oder geerdet, mit der Saite verbunden oder von ihr isoliert werden können. Ihre Entfernung von der Saite ist fest je ca. 2mm. Durch Anlegung einer Hilfsladung an einer Schneide oder an beiden und Änderung der Saitenspannung kann man den Meßbereich des Instruments verändern. Das Instrument kann mit Na trocken gehalten werden. Meßbereich ohne Hilfsladung 2—1000 Volt. Kapazität ca. 9 cm oder ca. 4 cm. Bei einer Hilfsladung von $\pm$ 50 Volt kann man bei der 78fachen Vergrößerung noch 0,01 Volt messen. Auch als Nullinstrument ist der App. bei geeigneter Schaltung gut zu verwenden. Das Instrument nebst Eichkurven wird abgebildet, die Schaltungen werden genau beschrieben. (Physikal. Ztschr. **9**. 100—7. 1/2. 1908. [Nov. 1907.] München.) W. A. ROTH-Greifswald.

Robert A. Houstoun, *Ein neues Spektrophotometer vom Hüfnertypus.* Das neue Instrument ist so eingerichtet, daß jedes beliebige Spektroskop oder Spektrometer in ein Spektrophotometer verwandelt werden kann. Man kann also dasselbe Instrument zu beiden Zwecken benutzen. Die apparative Anordnung ist ohne die dem Original beigegebenen Figuren und Abbildungen nicht zu erläutern. (Philos. Magazine [6] **15**. 282—87. Febr.; Physikal. Ztschr. **9**. 127—28. 15/2. 1908. [9/12. 1907.].) SACKUR.

Frederick Bates, *Quarzkeilkompensationssaccharimeter mit veränderlicher Empfindlichkeit.* Die bisherigen Quarzkeilkompensationssaccharimeter (mit LIPPICHschem Polarisator und weißer Lichtquelle) geben die besten Resultate, besitzen aber den Nachteil, daß man den Halbschattenwinkel α zwischen den Polarisationsebenen des großen Nicols und des Halbprismas nicht ändern kann, daß die Empfindlichkeit daher unveränderlich ist. Vf. beschreibt ein für das Bureau of Standards von der Werkstätte JOSEF und JAN FRIČ (Prag [Österreich], Kgl. Weinberge 233) gebautes Saccharimeter mit veränderlicher Empfindlichkeit und gibt die theoretischen Bedingungen des App. Zur Erreichung maximaler Einstellungsempfindlichkeit ändert man den Halbschatten α so lange, bis man gerade genügend Licht zur Herst. gleicher Helligkeit erhält, und berechnet die Nullpunktsverschiebung δ nach der Gleichung:

$$(3)\quad \operatorname{tg}\delta = \pm\frac{\sqrt{K-1}}{\sqrt{K+1}}\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2},$$

worin $K = \frac{A_2}{A_1}$ das Verhältnis der Intensitäten der beiden Gesichtsfeldhälften ist.

Bemerkungen von **Otto Schönrock**. Bei der speziellen Ausrechnung nach Gleichung (3) berücksichtigt BATES nur den Umstand, daß ein Teil des Lichts ausgelöscht wird, und setzt: $A_2 = A_1 \cos^2\alpha$. Vf. zeigt, daß der Lichtverlust durch Reflexion und Absorption nicht vernachlässigt werden darf, und setzt: $A_2 = A_1 \cos^2\alpha \cdot 0{,}92$. Bezüglich der Ausrüstung des von BATES beschriebenen App. mit Thermometer erwähnt Vf., daß er bereits früher (LANDOLT, Optisches Drehungsvermögen, Braunschweig 1898, S. 345, Anm. 1) auf die Notwendigkeit hingewiesen habe, die Keilkompensation in ein Gehäuse mit Thermometer zu setzen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 105—14. Februar.) GROSCHUFF.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Franz Wald, *Neue Betrachtungsweise chemischer Vorgänge.* Die Atomtheorie ist eine Hypothese, also ein Provisorium. Eine hypothesenfreie Behandlung der Erfahrungstatsachen auf Grund der *Thermodynamik* ist möglich. Die Tatsachen müssen mehr in den Vordergrund gestellt werden. Das Gegebene u. der Betrachtung Zugängliche ist die Phase. Die Phasen ändern sich bei den chemischen Rkk. Die Prodd., die Bestandteile der Phasen, sind die Individuen des Chemikers, die Zahl der möglichen Umwandlungen ist kleiner als die Zahl der Körper oder ausgezeichneten Prodd. Die Differenz beträgt ca. 80, der Zahl der chemischen Grundstoffe entsprechend. — Ähnliches gilt von der Energie. Es gibt 10 Energieformen, 9 Umwandlungsmöglichkeiten, also ist die Energie einheitlich. Würden uns einige Umwandlungsgleichungen fehlen, so würde man auch eine energetische Atomistik u. eine Anzahl Energieelemente haben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 50—51. 15/2. [21/1°.].) W. A. ROTH-Greifswald.

L. Bruner u. St. Tołłoczko, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. II. Abhandlung.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 672—90. — C. **1907**. II. 2014.) BLOCH.

Wilhelm Biltz, *Über Kolloide und ihre Adsorptionsverbindungen.* Vff. skizziert zusammenfassend die Kolloide bezüglich Darst., Struktur, Verhalten (Adsorptionsvermögen) und geht dabei auch auf den Färbeprozeß, die Abwässerreinigung und das Verhalten des Eiweißes ein. (Medizinisch-naturwissenschaftliches Archiv **1**. 267—99. 15/12. 1907. Sep. v. Vf.) GROSCHUFF.

André Cathiard, *Anwendung von Flammen als Ventil für Wechselströme von hoher Spannung.* Wenn man in eine Flamme zwei Metallelektroden bringt, eine mit großer, die andere mit kleiner Oberfläche, und beide mit einer Wechselstromquelle von hoher Spannung verbindet, so geht von der großen zur kleinen Elektrode ein gleichgerichteter Strom durch die Flamme, wobei eine Art Lichtbogen sich ausbildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 20—21. [6/1.*].) LÖB.

Chr. Ries, *Phosphor und Paraffinflamme im elektrischen Feld.* Verss., um eine ältere Literaturangabe (STREHLKE, POGG. Ann. **146**. (222.) 496. [1872]) zu kontrollieren. Eine zur Erde abgeleitete Paraffinflamme zeigt zwischen den Polen einer Elektrisiermaschine keine Polarität, das gleiche gilt für Phosphornebel, Phosphorrauch und Phosphorflamme. Die der Luft durch Phosphorverbrennung mitgeteilte Leitfähigkeit genügt nicht, um bei einem Funkeninduktor mit entfernten Polen eine Funkenentladung auszulösen. (Physikal. Ztschr. **9**. 110—12. 1/2. 1908. [28/11. 1907.].) W. A. ROTH-Greifswald.

C. E. Guye und **L. Zebrikow**, *Über die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden.* Es wird die Versuchsanordnung beschrieben, mit welcher die schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 169; C. **1907**. II. 1302) mitgeteilten Resultate erzielt wurden. Es wird besonderes Gewicht darauf gelegt, daß die Lichtbögen, deren Potentialdifferenzen gemessen werden, ruhig und völlig stabil brennen, und Vff. beschreiben die zu diesem Zwecke verwendeten Vorsichtsmaßregeln ausführlich. Für die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke i und der Länge l des Lichtbogens gilt die AYRTONsche Formel: $e = a + bl + c/i + dl/i$, worin a die Summe von Anoden- und Kathodenabfall bedeutet, und b die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Länge des Lichtbogens bei konstanter Stromstärke wiedergibt. Vff. bestimmen die Konstanten a, b, c und d für Lichtbögen zwischen Elektroden aus *Gold*, *Platin*, *Silber*, *Palladium*, *Kupfer*, *Kobalt*, *Nickel* und *Eisen*. Die erhaltenen Werte sind bereits in dem kurzen Referat angeführt, nur ist dort zu korrigieren, daß für *Platin* $d = 20{,}33$ und $c = 0$ ist, für *Palladium* $d = 21{,}78$ und $c = 0$, ferner für *Nickel* $d = 17{,}48$ und $c = 0$. Verglichen mit den Resultaten anderer Beobachter sind die z-Werte der Vff. (besonders für Ni und Fe) etwas kleiner, wahrscheinlich weil in den vorliegenden Verss. die Bedingung der Stabilität des Lichtbogens besser erfüllt war. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **24**. 549—74. 15/12. 1907. Genf. Physik. Univ.-Lab.) BRILL.

A. Grau und **F. Russ**, *Über die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden.* Die AYRTONsche Gleichung (s. GUYE u. ZEBRIKOW C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 169; C. **1907**. II. 1302) ist auch auf große Lichtbogen zwischen Metallelektroden anwendbar. Die Vff. arbeiten mit Bogen bis 5 cm Länge zwischen gekühlten Kupferelektroden in Luft. Ist E die Bogenspannung, l die Bogenlänge in cm, I die Stromstärke, so gilt $E = 55 + 12{,}5\,l + \frac{90\,l}{I}$. Die Gleichung erlaubt, die kleinste Stromstärke zu berechnen, für die unter gegebenen Verhältnissen ein Bogen noch möglich ist, u. gibt mit dem Befund übereinstimmende Daten. (Physikal. Ztschr. **9**. 107—9. 1/2. 1908. [11/12. 1907.].) W. A. ROTH-Greifsw.

Fritz Deininger, *Über den Austritt negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen und aus glühendem Calciumoxyd.* (Ann. der Physik [4] **25**. 285—308. — C. **1908**. I. 326.) BUSCH.

C. E. Mendenhall und **L. R. Ingersoll**, *Über einige Erscheinungen, die an kleinen Teilchen auf Nernststiften beobachtet wurden.* Die Vff. beschreiben eine Reihe von sehr merkwürdigen Erscheinungen, die sie beim Erhitzen kleiner Metallpartikelchen auf glühenden Nernststiften beobachtet haben. Bringt man kleine Stückchen eines Edelmetalles, z. B. Pt, auf einem Nernststift zum Schmelzen und verringert allmählich oder rasch die Stromstärke, so findet eine starke Unterkühlung des geschmolzenen Metalles statt, die mehr als 300° betragen kann. Im Augenblick des Erstarrens tritt eine glänzende Leuchterscheinung ein, die wahrscheinlich keine Luminescenz ist, sondern durch plötzlich frei werdende Schmelzwärme zu erklären ist. Ferner erhalten viele Metalle auch unterhalb ihres Schmelzpunktes einen eigentümlichen Bewegungsantrieb längs oder entgegengesetzt der Stromrichtung. Geeignet geformte Stücke überstürzen sich unaufhörlich, bis sie das Ende des Nernststiftes erreicht haben, die Bewegung ist unabhängig von der Richtung und Lage des Nernststiftes und einem von außen einwirkenden elektrischen oder magnetischen Felde. Der Nernststift besteht vornehmlich aus den *Oxyden des Zirkoniums und Yttriums*. Metalle, die ein größeres Atomgewicht haben als diese beiden Elemente, bewegen sich — mit Ausnahme von Ruthenium — in der Richtung des positiven Stromes, Metalle mit kleinerem Atomgewicht — mit Ausnahme von Bor — in der entgegengesetzten. Eine Atmosphäre von CO_2 oder ein Vakuum beeinflußt die Erscheinung nicht. Auf elektrisch zum Glühen gebrachten Metallen tritt diese Bewegung nicht ein. Die Angriffsstellen der Kräfte, die die Bewegung hervorrufen, sind wahrscheinlich die Berührungsflächen von Metall und dem Nernststift. Da dieser ein elektrolytischer Leiter ist, so wird beim Eintritt des Stromes Sauerstoff entwickelt und beim Austritt absorbiert. Daher werden an den entgegengesetzt gelegenen Berührungsstellen des Metallteilchens verschieden starke Kohäsionskräfte zwischen diesem und dem Nernststift bestehen, und diese Differenz ruft die Bewegung hervor. (Philos. Magazine [6] **15**. 205—14. Febr. 1908. [Juni 1907.] Physical Lab. University of Wisconsin.) SACKUR.

Paul Asteroth, *Der Einfluß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere die Hysterese Heuslerscher Legierungen.* Cf. frühere Arbeiten von HEUSLER, E. HAUPT und TAKE. Interessenten seien auf diese Publikation vorwiegend physikalischen Inhalts hingewiesen. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **6**. 21—32. 30/1. [8/1.] Marburg i. H. Physikal. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Josef Rieder, *Photographische Aufnahme elektrischer Wellen.* Bisher diente nur der Kohärer zum Aufnehmen elektrischer Wellen, weit bequemer lassen sie sich photographisch festhalten. Der Vf. bringt eine teilweise mit Aluminiumpulver bestreute Glasplatte mit einer hochempfindlichen Bromsilbertrockenplatte in Berührung, wobei er durch einen blinden Versuch feststellt, daß man ohne Wellen kein Bild erhält. Treffen elektrische Wellen auf die Kassette, so entstehen deutliche Bilder. Der Vf. benutzt dabei als Funkengeber eine kleine Elektrisiermaschine mit 3 cm Funkenlänge und einer 50 cm langen Antenne u. erhält in ca. 70 m Abstand deutliche Bilder. Das Pulver muß locker liegen und braucht nicht entfrittet zu werden. Die Rückseite der mit Al bestäubten Glasplatte wird zweckmäßig mit einem dünnen Cu-Blech belegt. Der Verfasser zeigt, wie man mit einer ähnlichen

Vorrichtung den Verlauf eines Gewitters festlegen oder Morsezeichen drahtlos telegraphieren kann. (Elektrochem. Ztschr. **14**. 228—29. Februar. Steglitz.) W. A. ROTH-Greifswald.

Charles G. Barkla, *Bemerkung über x-Strahlen und zerstreute (scattered) x-Strahlen.* Der Vf. hat in früheren Mitteilungen (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 247; C. **1906**. II. 1137) die Ansicht verfochten, daß die x-Strahlen als Ätherwellen zu betrachten sind. Dem gegenüber hat BRAGG neuerdings die Hypothese aufgestellt, daß die x-Strahlen aus fortgeschleuderten Neutralpaaren bestehen (Philos. Magazine **14**. 429; C. **1907**. II. 1580). Zur Entscheidung können Verss. über die Intensität von Sekundärstrahlen dienen, die in verschiedenem Winkel zu den erzeugenden primären x-Strahlen von einem festen Körper ausgesendet werden. Nach der Theorie von BRAGG müßte die Intensität der rechtwinklig abgegebenen Strahlen 7—8-mal so groß sein, wie die der spitzwinklig abgegebenen. Der Vers. ergab jedoch mit Kupfer und schweren Metallen als Sekundärstrahlern keine merkliche Abhängigkeit von der Richtung, mit leichteren Elementen wie Kohle dagegen ein Verhältnis etwa 1,8 zu 1. Die Zerstreuung von weichen x-Strahlen durch Elemente mit niedrigem Atomgewicht ist fast vollständig, die der harten durchdringenden x-Strahlen jedoch nicht. Die Verss. bestätigen durchweg die Theorie des Vfs. (Philos. Magazine [6] **15**. 288—96. Februar. GEORGE HOLT Physical Laboratory. Liverpool.) SACKUR.

C. E. Guye, A. Schidlof und **M. Kernbaum**, *Haben die X-Strahlen eine Wirkung auf die radioaktiven Körper?* Um diese Frage zu entscheiden, wird die Aktivität zweier Poloniumpräparate genau verglichen, dann das eine Präparat etwa 500 Stunden lang mit X-Strahlen bestrahlt und von Zeit zu Zeit wieder das Verhältnis der Aktivitäten des bestrahlten und des nicht bestrahlten Präparats bestimmt. Es zeigt sich, daß dieses Verhältnis innerhalb der Fehlergrenzen von $^1/_2$—1% der Messungen konstant bleibt. Ähnliche Verss. über die Einw. der Röntgenstrahlen auf die *Zerfallsprodukte des Radiums*, auf radiumhaltiges Salz und auf *Radiumemanation* geben gleichfalls nur negative Resultate. Bestrahlung mit X-Strahlen hat also keinen Einfluß auf die Aktivität von radioaktiven Substanzen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 26—35. 15/1. Genf. Physik. Univ.-Lab.) BRILL.

G. Jaffé, *Über die Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen.* In einer früheren Arbeit hatte der Vf. gezeigt (Journal de Physique **4**. 262), daß sich in von Radium bestrahltem *Petroläther* Anzeichen von Sättigungsstrom wie in Gasen findet, insofern als die Stromstärke oberhalb eines gewissen hohen Potentialwertes nur sehr langsam und dann linear mit der angelegten Spannung steigt. Dieses Resultat, sollte nunmehr auch an anderen Fll. geprüft werden und wurde auch für *Tetrachlorkohlenstoff*, *Benzol* und *Schwefelkohlenstoff* bestätigt. Als Widerstandsgefäß diente ein Plattenkondensator, die zu messenden Ströme wurden mit Hilfe eines CURIEschen Piezoquarzapparates und DOLEZALEKschen Elektrometers als Nullinstrument kompensiert. Für die Eigenleitfähigkeit der Dielektrika wurde eine entsprechende Korrektur angebracht. Ist e die angelegte Spannung, i die Stromstärke, so gilt also für alle diese Fll. oberhalb einer gewissen Spannung, die zwischen 500 und 1000 Volt liegt, die Gleichung $i = a + c \cdot e$. a hängt von der Natur der Fl. und dem Plattenabstande ab.

Es scheint also, daß sich in diesen ionisierten Fll. ein Sättigungsstrom u. eine OHMsche Leitfähigkeit übereinander lagern. Da die letztere unabhängig von der Spannung ist, so müssen die ihn erzeugenden Ionen von selbst aus dem Lösungsmittel rasch nachgeliefert werden, die Eigenleitfähigkeit desselben wird also durch die Bestrahlung vermehrt. Ist dies richtig, so wird man annehmen können, daß

bis zur Ausbildung des stationären Zustandes bei Beginn der *Bestrahlung* eine meßbare Zeit verstreicht, und daß die *Leitfähigkeit*, nach Aufhören der Strahlungsquelle, nur langsam abklingt. Beide Folgerungen der Theorie wurden experimentell bestätigt. (Ann. der Physik [4] **25**. 257—84. 7/2. 1908. [24/12. 1907.] Leipzig. Theoret. Physik. Inst.) SACKUR.

Edgar Meyer und **Erich Regener**, *Über Schwankungen der radioaktiven Strahlung und eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums.* (Vorläufige Mitteilung.) Das bekannte Exponentialgesetz $n = Ne^{-\lambda t}$ gilt nur dann streng, wenn die Anzahl der Atome zur Zeit Null sehr groß ist; bei einer kleinen Zahl N muß das Präparat Schwankungen zeigen. Die mittlere prozentuale Schwankung während eines Zeitraumes ist nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung gleich der reziproken Wurzel aus der Zahl der Atome, die in der betreffenden Zeit bei strenger Gültigkeit des Exponentialgesetzes zerfallen würden. Diese von SCHWEIDLER aufgestellte Beziehung ist bisher noch bei keiner genauen Experimentalarbeit benutzt worden. — Einer hochgeladenen Poloniumplatte gegenüber, aber außerhalb der Reichweite der α-Strahlen befindet sich eine halbkugelförmige Elektrode, die durch einen BRONSONschen Widerstand (mittels Polonium ionisierte Luftstrecke) geerdet ist, u. deren Potential gemessen wird. Dazu ist das nicht geerdete Ende des Widerstandes mit dem einen Quadrantenpaar eines hochempfindlichen DOLEZALEKschen Elektrometers verbunden, während das andere zur Kompensation auf fast das gleiche Potential geladen wird. Das Elektrometergehäuse u. der eine Pol der die Nadel ladenden Batterie wird ebenfalls auf diese Kompensationsspannung gebracht. Aus den Bewegungen der sehr unruhigen Nadel während einer Zeit von ca. 10 Minuten, der Empfindlichkeit u. der Kompensationsspannung wird die mittlere prozentuale Schwankung berechnet. Um die Zahl der zerfallenden, wirksamen Atome zu ändern, wird die Poloniumplatte mit verschiedenen Blenden abgedeckt (im Verhältnis 1 : 100). Die Atomzahl ist dem Sättigungsstrom proportional. Die SCHWEIDLERsche Beziehung bewahrheitet sich ziemlich gut. Die prozentualen Schwankungen sind bei kleinster, die absoluten bei größter Blende am größten. Um die Beobachtungen nutzbar zu machen, muß man das elektrische Elementarquantum oder die pro α-Teilchen erzeugte Zahl der Ionenpaare als bekannt voraussetzen; vor allem aber muß das Elektrometer aperiodisch sein u. eine ganz kleine Kapazität haben, um quantitative Berechnungen zu gestatten. Eine Berechnung des elektrischen Elementarquantums aus den Daten der Vff. gibt einen etwas zu kleinen Wert, der aber von der richtigen Potenz 10^{-10} ist. Die Methode ist an sich zur Bestimmung geeignet und wird von den Vff. weiter benutzt. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **6**. 1—13. 15/1. 1908. [13/12. 1907*.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, *Untersuchungen über magneto-optische Erscheinungen in Krystallen und erstarrten Lösungen bei der Temperatur der flüssigen Luft.* Zusammenfassende Darlegung der bereits früher (cf. S. 156. 196. 509) erhaltenen Resultate, die im wesentlichen folgende sind: Die Veränderung der Absorptionslinien im magnetischen Feld, zuerst am *Xenotim* (Ytterspat), der sehr feine Linien besitzt, beobachtet u. als Ausnahmefall angesehen, zeigt sich bei sehr tiefen Temperaturen, die feine Linien auch an anderen Stoffen liefern, als allgemein auftretendes Phänomen. Da die thermische Wrkg. turbulente Bewegungen der Elektronen veranlaßt, so müssen diese durch Abkühlung ausgeschaltet werden, um einen klaren Einblick in die durch Licht veranlaßten Vibrationen zu ermöglichen.

Die Veränderung der Periode der eine Linie erregenden Korpuskeln unter dem Einfluß des Magnetismus erscheint unabhängig von der Temperatur. Die Größe

der Linienverschiebung in einem bestimmten Feld stellt sich als eine charakteristische Eigenschaft des oscillierenden Systems dar. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original und die früheren Referate verwiesen. (Le Radium 5. 5—17. Jan. [10/1.].) LÖB.

J. Stark, *Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra.* Im chemischen Atom kann man nach Art der Bindung und Funktion zwei Sorten von negativen Elektronen unterscheiden, die die positive Elektrizität konstituierenden *„Ringelektronen"* und die Elektronen, welche diese positive Ladung nach außen kompensieren und bei der Ionisation freiwerden. Diese repräsentieren die negativen Valenzstellen des Atoms; der Vf. nennt sie *„Valenzelektronen"*. Die „Ringelektronen" sind den Serienlinien zuzuordnen. Nach der Hypothese des Vfs. werden die Bandenlinien bei der Wiedervereinigung von Valenzelektronen und positivem Atomrest emittiert. Die chemischen Elemente unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Zahl der Valenzelektroden, sondern auch hinsichtlich der Stärke der Bindung zwischen Elektron- und Atomrest. Ist ein Valenzelektron nur durch ein Atom gebunden, so nennt der Vf. es „ungesättigt", binden mehrere Atome das Elektron durch Kraftlinien, d. h. sind die Atome indirekt miteinander verbunden, so ist das Valenzelektron „gesättigt". Werden Valenzelektroden durch benachbarte vom Atom abgedrängt, so ist die Bindung „gelockert". Ist die Lockerung groß, so entsteht ohne großen Energieaufwand ein positiv geladenes Molekül u. ein freies Elektron (metallische Dissoziation, metallische Leitfähigkeit). Bei der elektrolytischen Dissoziation treten neutrale Molekeln des Lösungsmittels an Stelle des beim anderen Ion bleibenden, gesättigten Valenzelektrons. *Hydratation* ist eine Bedingung der *Dissoziation*, beide sind von Wärmetönungen mit entgegengesetzten Vorzeichen begleitet.

Nach dem Vorstehenden kann es drei Arten von Bandenspektren mit verschiedenen Energien geben, je nachdem ob ein gesättigtes, ungesättigtes oder gelockertes Elektron wieder angelagert wird. Alle Spektra, welche für bestimmte Bindungen in einem Molekül charakteristisch sind (Verbindungsspektra) müssen hiernach Bandenspektra sein.

Die kleinste Wellenlänge, welche das Valenzelektron bei seiner Wiederanlagerung emittieren kann, läßt sich nach dem PLANCKschen Elementargesetz aus seiner maximalen potentiellen Energie berechnen. Eine vollständige Bande besteht nach den Entwicklungen des Vfs. aus einer nach Rot u. einer nach Violett abschattierten Bande, wie es in der Tat an den bekannten *Cyanbanden* gefunden ist. Für die *Metalloide* zeigt eine Berechnung, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen die nach Rot abschattierten Banden nicht zu fassen sind, wohl aber die nach Ultraviolett abschattierten. Für die *Metalle* lassen sich im photographierbaren Spektralgebiet nach Rot abschattierte Banden erwarten. Für CO_2, als gesättigte Verb., berechnet sich aus der Bildungswärme als untere Grenze für die Lage des Bandenspektrums 1,9 μ. Die Kante der äußersten Bande ist zu 2,6 μ gefunden! Für W. berechnet sich ein Wert zwischen 0,6 und 1,1 μ, während 0,7 μ gefunden ist. Besitzt eine Verb. unterhalb 0,7 μ ein Bandenspektrum, so kann man vermuten, daß in ihrer Konstitution ungesättigte oder gelockerte Valenzen vorkommen. Die *Bandenspektren* der gesättigten u. der gelockerten Valenzelektronen sind stets *konstitutiv*, da die Energie bei der Bindung und Lockerung, also auch die Bildungswärme konstitutiv ist. Sind die Bildungswärmen einer homologen Reihe additiv zusammensetzbar, so sind die ultraroten Absorptionsspektra identisch (von COBLENTZ für die KW-stoffe der *Paraffinreihe* beobachtet; aus den von THOMSEN angegebenen Bildungswärmen zu schließen!).

Besitzt ein Molekül ein Bandenspektrum unterhalb 0,7 μ, so darf man schließen, daß im Molekül gelockerte Valenzelektronen vorkommen. Das gilt z. B. für das

Benzol. Der Vf. nimmt daher keine Doppelbindungen zwischen den C-Atomen an, sondern je eine Valenz jedes C-Atoms trägt ein lockeres Valenzelektron (die *Konstitution* entspricht so dem BAEYERschen Schema).

Durch Substitution der H-Atome wird die Lockerung verstärkt, da das Bandenspektrum der gelockerten Valenzen nach Rot verschoben wird. Durch Addition von H-Atomen muß das charakteristische Bandenspektrum verschwinden. Durch Einbau von C, N, NH in das Benzolderivat werden wahrscheinlich noch mehr Elektronen gelockert, so daß weitere Bandenspektren superponiert werden, die nach kürzeren Wellenlängen zu liegen. Die Konstitution der *Chinone* werden durchgesprochen. Der Vf. kommt zu ähnlichen Folgerungen über die farbengebende Bedeutung der *chinoiden Konstitution* wie HANTZSCH. HANTZSCHs Umlagerungstheorie der Indicatoren deckt sich mit den spektroanalytischen Folgerungen des Vfs. Moleküle mit Bandenspektren gelockerter Valenzelektronen besitzen kleine Bildungswärmen und können, bezogen auf verbundene Atome endotherm sein. Das ist der Fall. .

Absorption des Lichts in den nach Rot hin abschattierten Banden der ungesättigten und gelockerten Valenzelektronen hat Ionisierung und Fluorescenz zur Folge. Bei den nach Ultrarot abschattierten Spektren der gesättigten Valenzelektronen tritt nur Fluorescenz und Dissoziation, keine Ionisierung ein. Für die nach Ultraviolett abschattierten Absorptionsbanden organischer Substanzen ist keine Fluorescenz zu erwarten. Nach der Anschauung des Vfs. dürfen die Bandenlinien — in Übereinstimmung mit der Beobachtung — den n. ZEEMANNschen Effekt nicht zeigen.

Der Vf. gibt zum Schluß folgende Systematik der:

Spektra.

Spektra	Kontin. Spektrum (Röntgenstrahlen)	Linienspektra (Serienspektra)	
Emissionszentren	Freie Elektronen (abgetrennte Valenzelektronen)	Ringelektroden (nicht abtrennbar)	
Träger	Freie Elektronen	Positive Atomionen (ionisierte Elektronenringe)	Neutrale Atome (neutralisierte Elektronenringe) in und außen Molekülen

Bandenspektra.

Emissionszentren	Valenzelektronen (abtrennbar)		
	ungesättigte	gesättigte	gelockerte
Träger	Ionisierte Atome, Moleküle	Moleküle	Moleküle

(Physikal. Ztschr. 9. 85—94. 1/2. 1908. [20/12. 1907.] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifsw.

J. Wolff, *Über einige Mineralsalze, welche die Rolle von Peroxydasen spielen können. Ferrosulfat* in sehr geringer Menge zu H_2O_2-Lsg. u. Guajactinktur gefügt, bewirkt gleich den Peroxydasen intensive Blaufärbung. Beim Erhitzen von Ferrosulfat mit H_2O_2 verschwindet durch B. von Ferrisulfat diese Eigenschaft. Geringe Mengen von SS. heben die Wrkg. des Ferrosulfats auf, ähnlich wie bei natürlichen Peroxydasen. Ferner haben die Oxydation beschleunigende Eigenschaften gegen-

über den Leukokörpern künstlicher Farbstoffe in Ggw. von H_2O_2 außer dem Ferrosulfat noch *Ferrisulfat* und *Kupfersulfat*. Dieselben Salze bewirken in Ggw. von Spuren H_2O_2 auch äußerst schnelle Verflüssigung von Stärke. Das $CuSO_4$ steht hier in der Wrkg. an der Spitze. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 142—44. [20/1.*].) LÖB.

Jacques Duclaux, *Calorimetrische Methode zum Studium langsamer Reaktionen*. Das Verf. des Vf. besteht im wesentlichen in der Anwendung eines DEWARschen Gefäßes, daß sich in einem Thermostaten befindet, mit dessen Temperatur die Anfangstemperatur des Reaktionsgemisches übereinstimmt. Es wird die Temperatursteigerung im Calorimetergefäß direkt beobachtet u. aus ihr nach Anbringung der nötigen Korrektionen (cf. Original) der Calorienwert berechnet. Vf. hält sein Verf. für besonders geeignet zur Verfolgung natürlicher *katalytischer oder enzymatischer Rkk.* Als Beispiel wird die Zers. von H_2O_2 durch kolloidales Ferrihydrat gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 120—23. [20/1.*].) LÖB.

Anorganische Chemie.

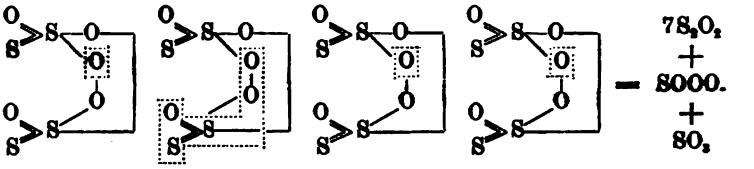
J. H. Kastle und **J. S. Mc Hargue**, *Über die Verbrennung des Schwefels in Luft und Sauerstoff*. Zwecks Prüfung der Wirkungsweise der *schwefligen Säure* als Konservierungsmittel bestimmten die Vff., ob SO_2 das einzige Verbrennungsprod. des S ist, oder ob auch SO_3 hierbei gebildet wird. Sie brachten krystallisierten, dann zweimal destillierten S in einem Porzellanschiffchen in eine Verbrennungsröhre aus Jenaer Glas, verbanden letztere mit 5 DRECHSELschen Absorptionsflaschen, von denen die 4 ersten mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg., die letzte mit 2%iger KJ-Lsg. gefüllt waren, setzten daran eine Saugflasche, leiteten oder saugten durch das Rohr O oder Luft und erhitzten unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Nach beendeter Verbrennung sammelten sie den Inhalt der Röhre u. der Flasche in einem Meßkolben, füllten mit den Waschwässern von Röhre und Absorptionsflaschen bis zur Marke auf, titrierten einen aliquoten Teil mit $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg., berechneten daraus die entwickelte Menge SO_2, fügten einige Tropfen Phenolphthalein zu und bestimmten die gesamte Acidität aus $2HJ + H_2SO_4$ (beide nach $J_2 + SO_2 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4$) $+ SO_3$ mittels $^1/_{10}$-n. NaOH und berechneten aus der gefundenen Menge SO_2 die bei ihrer Oxydation gebildete Acidität; die Differenz aus der gefundenen und der so berechneten Acidität ist dann auf die *B. von Schwefelsäureanhydrid* zurückzuführen und so die Menge des letzteren zu berechnen.

Aus ihren Resultaten, die in guter Übereinstimmung mit denen von HEMPEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1455; C. **90**. II. 117) stehen, läßt sich schließen, daß mit O 2,76% des S zu SO_2 verbrennen, mit Luft 2,5mal soviel als mit O; Feuchtigkeit, Trocknen und bedeutendere Mengen von CO_2 sind praktisch ohne Einfluß auf die Verbrennung in Luft, Feuchtigkeit von gar keinem, CO_2 von geringem Einfluß auf die Verbrennung in O. Die gesteigerte B. von SO_3 mit Luft gegenüber der mit O ist auf die Anwesenheit von N zurückzuführen; eine Verminderung an diesem hat auch ein Sinken der SO_3-Bildung zur Folge. N wirkt also hier als O-Überträger; die vermehrte B. von SO_3 durch Luft könnte durch die B. kleiner Mengen höherer Stickoxyde erklärt werden. (Amer. Chem. Journ. **38**. 465—75; Oktober **1907**. Division of Chem. Hyg. Lab., U. S. Public Health and Marine Hospital Service, Washington.) BLOCH.

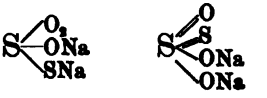
A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Carbonaten auf Tetrathionate*. (V. Mitteilung; IV. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3614; C. **1907**. II. 1584.) Die Zers. von Tetrathionaten mit Carbonaten oder NH_3 verläuft in anderer Weise als

mit verd. Ätzlaugen; es bildet sich neben Thiosulfat unter Entw. von CO_2 Sulfat und nur beim Na_2CO_3, nicht beim K_2CO_3, in sehr geringer Menge Sulfit; Sulfid trat niemals auf. Das Tetrathionat gibt, seinem Hydroperoxydcharakter entsprechend, 1 Mol. O ab, und es wird ein S-Atom von niedriger Wertigkeit durch ein intramolekulares, labiles O-Atom zu höherwertigem S-Atom oxydiert; vor der Einw. von Soda sind 8S von 6-Wertigkeit und 8S von 2-Wertigkeit, nach der Einw. 9S von 6-Wertigkeit und 7S von 2-Wertigkeit vorhanden:

$$4Na_2S_4O_6 + 5Na_2CO_3 = 7Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + 5CO_2;$$
$$\text{oder: } 4S_4O_5 = 7S_2O_3 + 2SO_2;$$



Bei der Einw. der Erdalkalicarbonate auf eine Natriumtetrathionatlsg. erhielt der Vf. eine schwach gelbliche Reaktionsflüssigkeit, in welcher eine *schwefelhaltige Schwefligsäureverb.* enthalten sein dürfte, welche im Gegensatz zu gewöhnlichem Thiosulfat gegen KCN u. KOH beständig ist und vielleicht ein Isomeres des Thiosulfats vorstellt. — Beim *Kochen der wss. Lsg. der Tetrathionate* beobachtete der Vf. nicht die B. von Trithionat unter Abscheidung von S (Kessler, Poggend. Ann. **74**. 253), sondern die Entstehung von Na_2SO_4 und SO_2 unter Abscheidung von S nach: $Na_2S_4O_6 = Na_2SO_4 + SO_2 + S_2$.



Im experimentellen Teil beschreibt der Vf. *die Einw. von Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, von Ammoniak und von Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat auf Natriumtetrathionat, sowie von Kaliumcarbonat auf Kaliumtetrathionat*, worüber auf das Original verwiesen sei. Hervorgehoben sei, daß die mit *Nitroprussidnatriumlsg.* versetzte, sehr schwach gelblich gefärbte *Tetrathionatlsg.* auf Zusatz von Sodalsg. (nicht aber NaOH) bei gewöhnlicher Temperatur besonders im Sonnenlichte in wenigen Stunden schön grün wird, die grüne Lsg. sich im Dunkeln wieder entfärbt, die farblose Lsg. sich im Sonnenlichte wieder grünt etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 300—7. 8/2. [6/1.].) Bloch.

E. Warburg u. **G. Leithäuser**, *Über die Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektra im Ultrarot.* N_2O in kleinen Konzentrationen ist schwer nachzuweisen, bei höheren Oxyden liegt eine Verwechslung mit Ozon nahe. Doch besitzt Ozon u. jedes Stickoxyd im Ultrarot, zwischen 2,7 u. 7 μ einen intensiven u. charakteristischen Absorptionsstreifen. Die Vff. nehmen die Absorptionsspektra mit einem Spiegelspektrometer mit Flußspatprisma, einem Vakuumbolometer u. Panzergalvanometer auf. Die Gase werden bei verschiedenen Schichtdicken und Partialdrucken untersucht. Die Absorptionsmaxima sind so gelegen, (N_2O_5 5,81 μ, N_2O 4,45 μ, NO_2 6,11 μ, O_3 4,74 μ), daß O_3, N_2O u. N_2O_5 nebeneinander nachgewiesen werden können, ebenso N_2O u. NO_2. Durch Beobachtung bei verschiedenen Temperaturen können in dem Spektrum des „NO_2" die Linien dem NO_2, bezw. N_2O_4 zugewiesen werden. N_2O_4 absorbiert bei 5,7 μ. Die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Rk. ist am größten für N_2O_5, etwas kleiner für NO_2 u. N_2O, klein für O_3 u. NO.

Die Vff. wenden die Analysenmethode auf die durch Funken von atmosphäri-

scher Luft entstandenen Gemenge an. Bei der Ozonisierung in der SIEMENSschen Röhre bildet sich neben Ozon auch N_2O_5 u. N_2O. Das Verhältnis zwischen N_2O_5 u. O_3 ist ca. 0,02 : 1, das von N_2O zu O_3 0,024 : 1. Bei der ozonlosen Oxydation durch den Strom der Elektrisiermaschine zwischen Platinelektroden entsteht neben NO, auch N_2O. Aus NO_2, das in reinem Stickstoff gel. ist, bildet die stille Entladung in der SIEMENSschen Röhre N_2O. Durch die *Wrkg. des Lichtbogens auf trockene atmosphärische Luft* zwischen Pt-Elektroden (Wechselstrom von ca. 2000 Volt) bildet sich nur NO_2, bezw. N_2O_4. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 148—53. 6/2. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. W. Browne und **F. F. Shetterly**, *Über die Oxydation des Hydrazins. II.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1274; C. **1907**. II. 1772.) JANNASCH u. JAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1576; C. **1905**. I. 1546) haben gezeigt, daß KJO_3 und $KBrO_3$ in alkal. Lsgg. durch Hydrazinsulfat leicht reduziert werden, $KClO_3$ dagegen nur in beschränktem Umfange. Wird $KClO_3$ bei Ggw. von H_2O_2 und HNO_3 mit Hydrazinsulfat behandelt, so werden beträchtliche Mengen HN_3 gebildet. JANNASCH u. JAHN haben dieses Resultat stillschweigend auf die Einw. von HNO_3 auf Hydrazinsulfat zurückgeführt. Vff. beschreiben nun in der vorliegenden Abhandlung Verss. über die *Einw. von $KClO_3$, $KBrO_3$, KJO_3, Cl, Br u. J auf Hydrazinsulfat*, durch welche festgestellt werden sollte, ob und in welchen Mengen *Stickstoffwasserstoffsäure* als Reaktionsprod. bei diesen Rkk. auftritt. Die Unters. führte zu den folgenden Resultaten:

Wirkt KCl_3 oder $KBrO_3$ auf Hydrazinsulfat bei Ggw. von H_2SO_4 ein, so wird das Hydrazin nicht vollkommen zu N_2 und W. oxydiert. Es tritt eine sekundäre, der Gleichung: $2N_2H_4 + 2O = HN_3 + NH_3 + 2H_2O$ entsprechende Rk. auf. Beim $KClO_3$ betragen die höchsten Ausbeuten 22,44% HN_3 u. 48,76% NH_3, beim $KBrO_3$ 6,68% HN_3 und 9,77% NH_3. Beim KJO_3 konnte unter entsprechenden Bedingungen die B. von HN_3 oder NH_3 nicht beobachtet werden. Die Menge der gebildeten HN_3 verringert sich demnach mit steigendem Atomgewicht des Halogens. — Bei der Einw. der freien Halogene auf Hydrazinsulfat konnte in jedem Falle nur wenig HN_3 beobachtet werden. Durch Cl wird sowohl in saurer, als auch in alkal. Lsg. eine kleine Menge der S. gebildet, durch Br Spuren in alkal., aber nicht in saurer Lsg., während bei der Einw. von J weder in alkal., noch in saurer Lsg. HN_3 entsteht. Die geringe Tendenz der freien Halogene, Hydrazinsulfat in HN_3 überzuführen, verringert sich demnach gleichfalls mit steigendem Atomgewicht des Halogens. Die maximalen Ausbeuten an HN_3 und NH_3, die in einer Reihe von Verss. mit $KClO_3$, $KBrO_3$ und KJO_3 bei Ggw. von H_2SO_4 und Ag_2SO_4 erhalten wurden, sind folgende: beim $KClO_3$ 13,32% HN_3, 16,96% NH_3; beim $KBrO_3$ 11,65% HN_3, 27,42% NH_3; beim KJO_3 11,16% HN_3, 16,16% NH_3. Der steigernde Einfluß des Ag_2SO_4 auf die Ausbeute an HN_3 schwankt demnach mit dem Atomgewicht des Halogens. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 53—63. Jan. 1908. [Okt. 1907.] CORNELL-Univ.) ALEXANDER.

William A. Noyes, *Die Auswahl der wahrscheinlichsten Werte für ein Atomgewicht: Das Atomgewicht des Wasserstoffs.* Bei der *Berechnung der Atomgewichte* empfiehlt Vf., in der folgenden Weise zu verfahren. Der durch die zuverlässigsten Bestst. ermittelte Wert wird als Grundlage für die Berechnung gewählt. Von den übrigen Werten wird den Werten, die mit den von einem anderen Experimentator ermittelten übereinstimmen, eine größere Bedeutung beigemessen, als den mit diesen nicht übereinstimmenden Werten eines Dritten und ein Wert, der wesentlich von den Bestst. mehrerer anderer Experimentatoren abweicht, wird vollkommen verworfen. Die zurückbleibenden Werte werden nach der Größe ihrer wahrschein-

lichen Fehler geordnet u. jedes Ergebnis, dessen wahrscheinlicher Fehler mehr als 5mal so groß ist, als der kleinste wahrscheinliche Fehler ausgeschlossen. Bleibt auf diese Weise nur die Best. eines einzelnen Experimentators übrig, so hält Vf. für die Bewertung der von diesem ermittelten Werte den „mittleren" Fehler für eine sichere Basis für die Berechnung als den „wahrscheinlichen" Fehler. Nachdem auf diese Weise die vertrauenswürdigsten Versuchsergebnisse ermittelt worden sind, wird bei der Auswahl der den Beatst. zugrunde liegenden Verhältnisse in der gleichen Weise verfahren. Für ein gegebenes Atomgewicht werden nur solche Verhältnisse bei der Berechnung berücksichtigt, bei denen die Unsicherheit der Werte das gewählte Atomgewicht weniger als 5mal so stark beeinflußt, als bei irgendeiner anderen Vereinigung der Verhältnisse. In den meisten Fällen führt dies zu einer Vereinigung von Verhältnissen, die einen direkten Vergleich mit Sauerstoff, Silber oder einem der Halogene gestatten.

Vf. zeigt, daß bei Anwendung dieser allgemeinen Regel auf das *Atomgewicht des Wasserstoffs* alle früheren Beatst. außer der von MORLEY u. der neuesten Best. des Vfs. (S. 599) ausscheiden, weil ihr wahrscheinlicher Fehler mehr als 5mal so groß ist, als der wahrscheinliche Fehler der Beatst. von MORLEY u. vom Vf. Der Endwert, der sich aus den Resultaten dieser beiden Autoren berechnet, ist **1,00775**. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 4—8. Jan. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

William A. Noyes und **H. C. P. Weber**, *Das Atomgewicht des Chlors*. Das Verhältnis der Atomgewichte Sauerstoff : Chlor ist von besonderer Bedeutung, weil eine große Anzahl der Atomgewichte direkt oder indirekt auf das Atomgewicht des Chlors gegründet ist. Während der letzten Jahre ist eine Anzahl von At.-Geww. auf Grund des von RICHARDS und WELLS (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 489; C. **1905**. II. 16) ermittelten Verhältnisses Ag : Cl unter der Annahme berechnet worden, daß das Verhältnis Ag : O = 107,93 : 16 richtig ist. GUYE und TER-GAZARIAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 411; C. **1906**. II. 1238) haben auf eine Fehlerquelle bei dem Chloratverhältnis von STAS hingewiesen, bei deren Berücksichtigung der Ag-Wert sich auf 107,89 erniedrigt. Diesem Ag-Werte entspricht auch der neuerdings angenommene N-Wert 14,01, und neuere Unterss. von RICHARDS u. FORBES (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 808; C. **1907**. II. 672, und RICHARDS und JONES, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 826; C. **1907**. II. 673), die im Verlauf der vorliegenden Unterss. der Vff. veröffentlicht wurden, deuten gleichfalls darauf hin, daß der Ag-Wert 107,93 zu hoch ist. *Ein direkter Vergleich zwischen Wasserstoff und Chlor* ist bisher nur von DIXON und EDGAR (Chem. News **91**. 263; C. **1905**. II. 380) ausgeführt worden. Die Möglichkeit, in dem bei der Ermittlung des Verhältnisses H : O benutzten App. (vergl. S. 599) direkte Beatst. des Verhältnisses H : Cl vorzunehmen, hat die Vff. veranlaßt, dieses Verhältnis neu zu bestimmen. Die angewandte Methode ermöglicht nicht nur einen direkten Vergleich zwischen H und Cl, sondern schließt auch das Prinzip der vollständigen Synthese unter Beatst. der Gewichte sämtlicher reagierender Substanzen und Reaktionsprodd. ein. Sie besteht im wesentlichen darin, daß H in Palladium absorbiert und Chlor in Form von Kaliumplatinchlorid angewendet wird. H aus dem Palladiumrohr wird über erhitztes K_2PtCl_6 geleitet, das sich in einem anderen Teile des App. befindet. Er entzieht dabei dem K_2PtCl_6 Cl, mit dem er sich zu HCl vereinigt. Der gebildete HCl wird in einem dritten Teile des App. kondensiert und gewogen. Auf diese Weise konnte das Gewicht des angewandten H, das Gewicht des dem K_2PtCl_6 entzogenen Cl und das Gewicht der gebildeten HCl ermittelt werden. Bei der Darst. des H wurde in der gleichen Weise verfahren, wie bei Ermittlung des Verhältnisses H : O (S. 599). Betreffs der bei der Reinigung der Materialien und bei der Ausführung der Verss. angewandten Vorsichtsmaßregeln sei auf das Original verwiesen.

Der Wert für das At.-Gew. des Chlors, der sich aus den Verss. der Vff. ergibt, ist 35,184, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$0,0013 (H = 1), der Wert für das Mol.-Gew. des HCl 36,184, $\pm$0,0012 (H = 1). Auf die O-Basis berechnet, wird der Wert für Cl 35,452, wenn H = 1,00762 (MORLEYS Wert) und 35,461, wenn H = 1,00787 (NOYES neuer Wert, S. 599) ist. Die Mittelwerte müssen zurzeit als die wahrscheinlichsten angesehen werden. Diese sind **35,457** für Cl u. **107,88** für Ag.

In 11 Verss. hatten sich 6,41925 g H mit 225,86017 g Cl vereinigt und 232,27288 g HCl gegeben. Die Werte, die sich aus diesen Zahlen berechnen, sind 35,1846 und 36,1838. Bei 7 dieser 11 Verss. war ein scheinbarer Gewichtsverlust vorhanden, bei 4 eine scheinbare Zunahme. Der Gesamtverlust beträgt 1 auf 35000. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 13—29. Jan. Washington. D. C. Chem. Lab. of the Bureau of Standards.) ALEXANDER.

H. C. P. Weber, *Darstellung von Platinchlorwasserstoffsäure durch Elektrolyse von Platinschwarz.* Bei der Best. des At.-Gew. des Chlors (vgl. das vorst. Ref.) war es erforderlich, beträchtliche Mengen HNO_3-freier *Platinchlorwasserstoffsäure* darzustellen. Wird Pt in Königswasser gel., so ist es sehr schwierig, die letzten Spuren HNO_3 durch Verdampfen zu entfernen. Wird zur Verdampfung kons. HCl verwendet, so sind beträchtliche Mengen S. erforderlich, während beim Eindampfen mit W. die Gefahr einer hydrolytischen Spaltung und eine dadurch hervorgerufene Verunreinigung des Chlorplatinats mit Oxychlorplatinaten besteht. Vf. hat diese Schwierigkeiten auf die folgende Weise überwunden. Platinspäne oder Platinschwamm werden in Königswasser gelöst. Der Säureüberschuß wird durch Neutralisation oder Verdampfen entfernt u. die Pt-Lsg. mit Zn oder besser mit Alkaliformat reduziert. Die Lsg. wird vom ausgefällten Pt dekantiert u. letzteres durch Erwärmen mit etwas verd. HCl von Fe befreit. Das Pt wird dann in den Anodenraum eines für diesen Zweck besonders konstruierten Elektrolysierapp. gebracht, dort mit verd. HCl vollkommen ausgewaschen, mit kons. HCl überschichtet u. das Pt durch einen Strom von 8—10 Atm. u. ca. 120 Volt Spannung in Lsg. gebracht. Der App., dessen Einzelheiten aus der Beschreibung und Abb. des Originals zu ersehen ist, sind so eingerichtet, daß die gebildete H_2PtCl_6-Lsg. während der Elektrolyse tropfenweise ausfließt, während die HCl im erforderlichen Maße ergänzt wird. Durch einen Strom von 8 Atm. werden in $1^1/_2$ Stdn. 64 g Pt, nahezu die theoretische Menge, gelöst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 29—31. Jan. Chem. Lab. of the Bureau of Standards.) ALEXANDER.

George Mc Phail Smith, *Bemerkungen zu der Arbeit von Max v. Wogau: Die Diffusion von Metallen in Quecksilber* (Ann. der Physik [4] **23**. 395; C. **1907**. II. 514). v. WOGAU hat für verschiedene in Hg gel. Metalle den Diffusionskoeffizienten pro g bestimmt und eine gewisse Abhängigkeit vom periodischen System gefunden. Es ist jedoch rationeller, die Diffusionskoeffizienten pro gel. g Atomgewicht miteinander zu vergleichen. Die Umrechnung ergibt, daß sämtliche Werte sich auf zwei stetige, mit wachsendem Atomgewicht fallende Kurven anordnen lassen, von denen die erste alle Metalle enthält, die sich mit Hg verbinden können, nämlich die Alkalien, Erdalkalien, Thallium und Gold, während die Werte für Zn, Cd, Sn u. Pb auf einer zweiten, ebenfalls stetigen Kurve liegen. Bemerkenswerterweise hat v. WOGAU nur bei den Werten der ersten Kurve Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung gefunden. (Ann. der Physik [4] **25**. 252—56. 7/2. 1908. [28/11. 1907.] Univ. of Illinois, Urbana.) SACKUR.

R. W. Wood, *Über die Existenz von positiven Elektronen im Natriumatom.* Die

Schwingungszentren, welche die Spektrallinien aussenden, müssen dem ZEEMANschen Effekt gemäß als negativ geladene Korpuskeln aufgefaßt werden. Als weiterer Beweis hierfür ist die Drehungsrichtung aufzufassen, welche die Polarisationsebene für Wellenlängen nahe der D-Linie des Na-Dampfes im Magnetfelde erfährt. Einige der Absorptionslinien des Natriumdampfes drehen jedoch, wie der Vf. nunmehr mit sehr verfeinerten Hilfsmitteln nachweist, die Polarisationsebene im entgegengesetzten Sinne, so daß man auch die Anwesenheit positiv geladener Schwingungszentren im Natriumatom annehmen muß. (Philos. Magazine [6] **15**. 274—79. Febr.) SACKUR.

Gregory Paul Baxter und **Francis Newton Brink**, *Die spezifischen Gewichte der Jodide des Natriums, Kaliums, Rubidiums, Caesiums, Calciums, Strontiums und Bariums.* Die D.D. der Chloride und Bromide der Alkali- u. Erdalkalimetalle sind schon genau bestimmt worden (LANDOLT — BÖRNSTEIN — MEYERHOFFER). Vff. berichten über genaue Beststt. der D.D. der Jodide dieser Elemente. D. des Lithiumjodids ist schon früher von BAXTER (Amer. Chem. Journ. **31**. 558; C. **1904**. II. 14) bestimmt worden. Betreffs der Einzelheiten der mit großer Sorgfalt ausgeführten Beststt. sei auf das Original verwiesen. Es wurden gefunden für D^{25}_4. NaJ 3,665, KJ 3,115, RbJ 3,438, CsJ 4,510, CaJ_2 3,956, SrJ_2 4,549, BaJ_2 5,150. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 46—53. Jan. 1908. [5/11. 1907.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

J. D'Ans, *Ammoniumsyngenit.* (Vgl. D'Ans, ZEH, S. 442.) Der Vf. führte eine direkte Wasserbest. in möglichst reinem Ammoniumsyngenit aus, ohne diesen vorher einem zersetzenden Waschprozeß unterworfen zu haben. Er saugte reinen Syngenit scharf ab, preßte in einer hydraulischen Presse auf einige tausend Atmosphären, pulverte den Salzkuchen und preßte nochmals zwischen Filtrierpapier. Es zeigte sich, daß aus dem Syngenit bei etwa 125° W. in gut nachweisbaren Mengen austritt, bei 170° kann es in kurzer Zeit vollständig entfernt werden, bei 250° entweicht auch schon $(NH_4)_2SO_4$; nach Verlust des W. behält der Syngenit Krystallform und fast vollständig auch den Seidenglanz bei. — Bei den analytischen Beststt. entwichen im Exsiccator 0,80% H_2O der zurückgebliebenen Mutterlauge, bei 170° 6,02% H_2O und beim Glühen 47,66% $(NH_4)_2SO_4$, beide im vorgetrockneten Salz; danach ist zweifellos, entgegen BELL und TABER (Journ. of Physical Chem. **11**. 492; C. **1907**. II. 1892), der Ammoniumsyngenit $CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ analog dem Kalium- und Rubidiumsyngenit zusammengesetzt. Dies wird auch bestätigt dadurch, daß scharf abgesaugter, mit absol. A. verriebener, abgesaugter u. mit Ä. gewaschener Ammoniumsyngenit ein Molverhältnis $H_2O : CaSO_4 = 1 : 1$ zeigt, weiter durch die SO_4-Best. in der hydraulisch gepreßten u. vorgetrockneten Probe. Mit der Methode des Auswaschens mit etwa 50%igem A., dann mit reinem A. u. schließlich mit Ä. hat der Vf. fast stets gute Ergebnisse erzielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 187—89. 8/2. [11/1.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochsch.) BLOCH.

A. Dufour, *Über einen außergewöhnlichen Fall des Phänomens von Zeeman.* Man kennt bis jetzt noch keine aus einem glühenden Dampf oder Gas gebildete Lichtquelle, welche im magnetischen Felde Zirkularschwingungen entgegen der Regel zeigt, daß die Zirkularschwingung, deren Wellenlänge kürzer ist, als die des ursprünglichen Strahles, in dem Sinne des das Feld erzeugenden Stromes sich darstellt. Vf. findet einen solchen Ausnahmefall im glühenden Dampf von reinem *Calciumfluorid.* Die im magnetischen Feld auftretenden Zirkularschwingungen stimmen mit der Hypothese der Existenz positiver Elektronen überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 118—20. [20/1.*].) LÖB.

R. W. Wood, *Anomale magnetische Rotationsdispersion von Neodym.* Es ist bisher noch nicht sicher festgestellt worden, ob bei den seltenen Erden eine anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation eintritt oder nicht. Der Vf. hat diese Erscheinung nunmehr mit Hilfe eines starken Magnetfeldes für dünne Schichten amorphen *Neodymnitrats* sichergestellt. Die Anomalie ist dieselbe wie bei Natriumdampf, d. h. die Rotation wächst rasch, wenn man sich dem Absorptionsband von der Seite der kurzen Wellenlängen her nähert. Die Einzelheiten der Unters. habe im wesentlichen physikalisches Interesse. (Philos. Magazine [6] **15**. 270—74. Febr.)
SACKUR.

R. J. Meyer u. **Kurt Rötgers**, *Die Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde MnO_2 und Mn_2O_3 in Luft und Sauerstoff.* Es wurden für die Übergänge $MnO_2 \rightleftharpoons Mn_2O_3 \rightleftharpoons Mn_3O_4$ die Temperaturen bestimmt, bei denen der Dissoziationsdruck des O gleich dem äußeren wird (Dissoziationstemperaturen). Als Ausgangsmaterial diente MnO_2, das aus $Mn(NO_3)_2$ durch längeres Erhitzen auf 500° erhalten worden war. Es stellte sich dabei heraus, daß bei dieser Temperatur das MnO_2 noch durchaus beständig ist. Für die Erhitzung bis auf 600° wurde ein kleiner Widerstandsofen, darüber hinaus ein HERAEUSscher benutzt. Diese Temperatur wurde mit einem Pyrometer von LE CHATELIER bestimmt und an einem Millivoltmeter abgelesen. Das Gleichgewicht konnte von beiden Seiten erreicht werden. Eine Kontrolle lag in der jodometrischen Messung des O in dem erhitzten Prod. MnO_2 zeigte bis 530° keine Gewichtsabnahme, dann aber trat sie langsam ein, und in 86 Stunden war Gleichgewicht erreicht mit 8,3% Verlust, was genau dem Übergang $MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3$ entspricht. Diese Verb. erwies sich bis 140° vollständig beständig. Dann erfolgt der Übergang in Mn_3O_4 innerhalb 12 Stunden. Bis auf 1300° fand keine weitere O-Abgabe statt. Bei Verss. zur Rückverwandlung von Mn_3O_4 in Mn_2O_3 in Luft trat zwischen 530—960° keine Gewichtszunahme ein. Es ist aber bekannt, daß die Umwandlung Mn_3O_4 in Mn_2O_3 leicht gelingt, wenn das Oxyduloxyd durch Reduktion des MnO_2 im H_2 dargestellt worden ist. Ein höherer Gehalt von Mn_3O_4 an O_2 ist auf ungenügendes Glühen zurückzuführen. — Erhitzt man Mn_2O_3 oder MnO_2 in Sauerstoff auf 1090° so bildet sich Mn_3O_4. Ließ man es an der Luft erkalten, so nahm es keinen Sauerstoff auf, wohl aber ging es ganz in Mn_2O_3 über, wenn man es im Ofen unter Durchleiten von O_2 erkalten ließ. Dieser Übergang ist zuerst von SCHNEIDER (POGG. Ann. **107**. 605) beobachtet worden. (Ztschr. f. anorg. Chem. **57**. 104—12. 25/1. 1908. [12/12. 1907.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.)
MEUSSER.

Italo u. **Lilio Bellucci**, *Über die Schwefelverbindungen von Nickel und Kobalt.* Vff. ziehen aus ihren Unterss. folgende Schlüsse: Beim Schmelzen bei höherer Temperatur mit *Schwefel und Alkali* kann man vom *Nickel* zwei *Sulfosalze*, *3 NiS, K_2S* und *4 NiS, BaS*, vom *Kobalt* dagegen nur das *Sesquisulfid*, *Co_2S_3*, gewinnen. Das Nickel vermag also nicht, auch unter den verschiedensten Bedingungen, Sulfide und Sulfosalze des dreiwertigen Nickels zu geben, wie es andere dreiwertige Elemente, insbesondere z. B. Kobalt und seine Homologen Rhodium und Iridium tun. Das freie Sulfid NiS_2 ist nicht bekannt, entsprechend der Abnahme der Beständigkeit der tetravalenten Form vom Platin zum Palladium zum Nickel; ebenso ist nur vom Platin, nicht aber vom Pd und Ni, die Form M_2S_3 bekannt. Das Nickel verhält sich also auch in bezug auf seine S-Verbb. in vollkommener Übereinstimmung mit seinen Homologen Pd und Pt — dem Salz 3 NiS, K_2S entspricht z. B. die Verb. 3 PdS, K_2S —, wie andererseits in den S-Verbb. des Co, ebenso wie in denen von Rhodium und Iridium, die dreiwertige Form vorherrscht. Jedenfalls bestätigen diese Unterss. die Stellung des Nickels im periodischen System hinter dem Kobalt und vor dem Kupfer.

Experimenteller Teil. I. Schmelzen mit Ni-Verbindungen. Unter den verschiedensten Bedingungen entstand immer beim Schmelzen von Nickeloxyd, -sulfat, -carbonat etc. mit überschüssigem Alkalicarbonat im PERROTschen Ofen bei Temperaturen zwischen Rot- u. Weißglut in verschiedener Ausbeute, am günstigsten bei 1 Tl. $NiSO_4$, 6 Tln. S und 6 Tln. K_2CO_3, das von R. SCHNEIDER (Journ. f. prakt. Ch. **10**. 55) beschriebene *Salz* $3NiS, K_2S$, glänzende Krystallblättchen, die sich mit W., das dabei alkal. Rk. annimmt, hydrolysieren, ohne die Krystallform einzubüßen. Diese Formel ist nicht in NiS_2, Ni_2S, K_2S aufzulösen, da, entgegen SCHNEIDER, NiS, wasserfrei oder in der Hydratform, krystallisiert oder amorph, im H-Strom leicht, auch bei nicht zu hoher Temperatur, zu Ni reduziert wird. Auch trifft die Annahme SCHNEIDERs nicht zu, daß gemäß der Formel:

$$NiS_2, Ni_2S, K_2S + H_2 = H_2S + K_2S + Ni_2S + NiS$$

nur $^1/_4$ des Gesamt-S als H_2S entwickelt wird, vielmehr schwankt die S-Menge je nach Dauer und Stärke des Erhitzens, und im Rückstand ließ sich metallisches Nickel nachweisen. Die Angabe von FELLENBERG (POGG. Ann. **50**. 61), daß er durch Schmelzen von Nickeloxyd mit Schwefel und K_2CO_3 NiS_2 erhielt, konnte nicht bestätigt werden; das Disulfid NiS_2 ist daher aus der Literatur zu streichen. — Vff. erhielten noch durch Erhitzen von 1 Tl. $NiCl_2$ (Hydrat), 6 Tln. BaO und 6 Tln S bei Weißrotglut das *Salz* $4NiS, BaS$, dunkelrote Kryställchen, l. in w. konz. HCl. — II. Schmelzen mit Co-Verbindungen. Unter den verschiedensten Bedingungen entstand immer nur, statt eines Sulfosalzes, das bereits von FELLENBERG, sowie von SCHNEIDER (l. c.) erhaltene Co_3S_4 in glänzenden, stahlgrauen Krystallen, sehr beständig gegen W.; beim Glühen im Röhrchen ein Sublimat von Schwefel liefernd. Am besten erhält man es beim mehrstündigen Schmelzen bei Rotglut eines Gemisches von $CoCO_3$ (1 Tl.), S (6 Tln.) und K_2CO_3 (6 Tln.). Einmal wurde bei längerem Erhitzen auf Weißrotglut ein *Prod.* nahe der Zus. Co_2S_4 erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 18—29. 5/1. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Herman Schlundt und **Richard B. Moore**, *Ein anomales Verhalten in der Radioaktivität einiger Uranverbindungen*. Die Trennung des U u. des UX mittels Ammoniumcarbonat nach CROOKES hängt vom Titer der $(NH_4)_2CO_3$-Lagg. ab. Die Methoden der Vff. (Philos. Magazine [6] **12**. 393; C. **1906**. II. 1476) sind sicherer. UX ist in einer verd. Lag. von $(NH_4)_2CO_3$ einigermaßen unl., in einer konz. ist es l. Fällt man eine fast gesättigte Uranylnitratlsg. mit h. 4 n. $(NH_4)_2CO_3$, so wächst die Aktivität des gefällten *Uranylammoniumcarbonats* häufig unregelmäßig unter Dunklerwerden des Nds. Die Vff. finden, daß Aktivitätsabnahme u. Gewichtsverlust (CO_2, H_2O, NH_3) einander proportional sind.

Aus der Abnahme der Reihenwerte der vom Radium ausgehenden α-Teilchen beim Durchgang durch verschiedene Stoffe schlossen BRAGG u. KLEEMANN, daß das „Hemmungsvermögen" einer Verb. eine additive atomistische Eigenschaft ist; das des Atoms ist der Wurzel aus dem At.-Gew. angenähert proportional. Bei den Verss. der Vff. erhöht ein Gewichtsverlust von 37—47% die Aktivität des Rückstandes auf das Zwei- bis Zweieinhalbfache. Also muß das spezifische Hemmungsvermögen des Glühverlustes den des Rückstandes weit übersteigen. In der Tat berechnet sich das Hemmungsvermögen des verlorenen Materials zu 74% des anfänglichen Moleküls. Berechnet man die Aktivität unter der Annahme, daß die Änderung der Aktivität mit dem Gewichtsverlust einem logarithmischen Gesetz folgt, u. das spezifische Hemmungsvermögen der ausgestoßenen Elemente der Wurzel aus ihren At.-Geww. umgekehrt proportional ist, so kann man die beobachtete Aktivitätsänderung angenähert darstellen. Das Gleiche gilt für *Uranylacetat* u. *Uranyl-*

nitrat. Die Methode erlaubt also, das Hemmungsvermögen von flüchtigen Bestandteilen der Uranverbb. festzustellen. (Physikal. Ztschr. **9**. 81—84. 1/2. 1908. [24/11. 1907.] Columbia Miss. Univ. of Missouri und Indianopolis Ind. BUTLER College.)
W. A. ROTH-Greifswald.

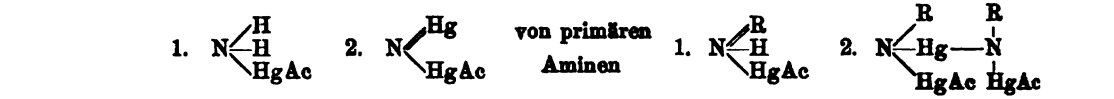
Henry Wilde, *Über das Atomgewicht des Radiums.* Der Vf. hat früher aus der Betrachtung der DD. und Atomgewichte der Alkali- und Erdalkalimetalle geschlossen, daß das Radium etwa die D. 5 und das Atomgewicht 184 haben müßte (Manchester Literary und Philosophical Soc. **51**. Nr. 2). Er hat nunmehr Atomgewichtsbestst. nach den Methoden von MARIGNAC u. DUMAS ausgeführt u. findet für Radiumchlorid, daß 1 Tl. Ag 1,176 Tln. $RaCl_2$ entsprechen; daraus berechnet sich das Atomgewicht des Ra tatsächlich zu $2 \times 92 = 184$. Wenn noch ein höheres Glied der zweiten Gruppe des periodischen Systems existieren sollte, so müßte es die D. 7 und das Atomgewicht 232 besitzen. (Philos. Magazine [6] **15**. 280—82.)
SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt, *Über den Zerfall von Radium B und Radium C bei hohen Temperaturen.* Die bisherigen Verss. über das Abklingen von Radioaktivität bei hohen Drucken u. hohen Temperaturen werden rekapituliert. Es folgt aus ihnen fast ausnahmslos, daß bei den erreichbaren Drucken u. Temperaturen keine Veränderung der Konstanten konstatiert werden kann. Nur für RaC war indirekt ein Temperatureinfluß konstatiert worden. Der Vf. arbeitet direkt, indem auf Nickelfeilicht niedergeschlagenes RaC in ein Quarzröhrchen eingeschlossen wird u. dieses in einem elektrischen Ofen bis auf 1300° erhitzt wird. Die Wrkg. der γ-Strahlen auf ein Blattelektroskop wird verfolgt. Zur Kontrolle wird das Abklingen bei Zimmertemperatur gemessen. Der Vf. resumiert: RaC zerfällt bei einer Temperatur bis zu 1300° mit derselben Halbwertszeit wie bei gewöhnlicher Temperatur. Eine eventuelle Änderung liegt in dem Genauigkeitsbereich, in dem die Halbwertszeit überhaupt bestimmt ist. Eine Veränderung der strahlenden Eigenschaften von RaC kann durch eine Erhitzung auf 1300° nicht erreicht werden. Ein aktivierter Draht klingt bei hoher und niedriger Temperatur nach dem gleichen Gesetz ab. (Physikal. Ztschr. **9**. 113—17. 15/2. [5/1.] Manchester-Gießen.)
W. A. ROTH-Greifswald.

B. Szilard, *Studie über das Radioblei.* Während es eine Reihe von Methoden gibt, Radium F (*Polonium*) zu konz., fehlen derartige Verss. für Radium D (*Radioblei*). Dasselbe besitzt offenbar eine sehr große Ähnlichkeit mit Blei, so daß die Trennung schwierig ist. Zum Nachweis der Anreicherung u. Trennung von Radium E und F wird die Aktivität der β-Strahlen gemessen, die nur von Radium D ausgehen, während Ra F nur α-Strahlen abgibt. Beim Umkrystallisieren von Bleinitrat u. -chlorid geht Ra F in die Mutterlauge, während D in den Krystallen zurückbleibt. Vinylschwefelsaures Natrium gibt einen geringen Nd., der Ra F enthält, des gleichen käuflicher unreiner Harnstoff. Beim Auflösen von Bleicarbonat in schwefliger S. u. Filtrieren des Nd. bleibt etwas Ra D in der Lag., doch ist die Anreicherung nur gering. Bei der spontanen Zers. des Doppelsalzes von Natrium- und Bleithiosulfat entsteht ein geringer Nd., der ebenfalls etwas Ra D enthält, doch ist wiederum die Trennung unvollständig. Es ist also bisher keine gute Methode zur Reindarst. des Ra D gefunden worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 116—18. [20/1.*]; Radium **5**. 1—5. Jan.)
SACKUR.

D. Strömholm, *Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak oder Amine auf Mercurisalze entstehen.* Es sind viele Verss. gemacht worden, die mit NH_3 und Aminen entstehenden Quecksilberverbb. einheit-

lich zusammenzufassen, am bekanntesten ist der von RAMMELSBERG stammende u. von PESCI durchgeführte Vers., der auch im Handbuch von DAMMER der Systematisierung zugrunde gelegt worden ist. Diese hat jedoch manche Angriffe erfahren, die auch nach Ansicht des Vfs. nicht ohne Berechtigung sind. Der Vf. stellt auf Grund seiner Verss. unter Anlehnung an andere Vorschläge folgende Tabelle auf, die alle hierher gehörenden sicheren Verbb. aufnimmt. A) $Hg:Ac = 1:2$ ammoniakalische Verbindungen. B) $Hg:Ac > 1:2$. α) $N:Ac = 1:1$ von Ammoniak



β) $N:Ag < 1:1$. Die Kenntnis dieser Körper ist nicht sehr bündig. Vf. zieht daher vor, sie als Additionsverbb. von $HgAc_2$ zu Körpern von den Typen Bα zu schreiben.

Die experimentelle Unters. betrifft 1. die Kombination NH_3—$HgCl_2$, 2. die Kombination primäres Amin, $HgCl_2$, wo jedoch nur Verbb. von den Typen B, am eingehendsten beim Äthylamin untersucht sind; 3. die Kombination NH_3—$HgNO_3$ und 4. Pyridin-Quecksilbersalz. Die Untersuchungsmethode bestand im allgemeinen darin, daß zu einer reinen Verb. wachsende Mengen W. hinzugegeben und der Gehalt an NH_4Cl in der Lsg. bestimmt wurde. Liegen zwei Bodenkörper vor, ist die Konzentration bekanntlich konstant, sie wird aber mit der Verdünnung geringer, sobald der eine aufgezehrt ist. In den Verss. mit $(NH_3)_2HgCl_2$ wurden wechselnde Gehalte an NH_3 in der Lsg. hergestellt. Die erhaltenen, in einer Tabelle zusammengestellten Resultate erscheinen theoretisch verständlich, wenn man annimmt, daß in der Lsg. mehrere ammoniakalische Verbb. verschiedener Typen existieren, und daß die Sättigungkonzentration des $(NH_3)_2HgCl_2$ sinkt, wenn die NH_3-Konzentration steigt. Es hat sich weiter gezeigt, daß die Variation des Cl-Ion-Gehaltes in dem untersuchten System ohne Belang ist, während sonst der Hg-Gehalt mit dem Cl-Gehalt sehr variiert. Bei der Unters. der ausgeschiedenen Stoffe stellte sich heraus, daß sich niemals eines der in die Handbücher übernommenen, von KRUG beschriebenen Zwischenprodd. zwischen schmelzbarem und unschmelzbarem Präcipitat gebildet hatte, so daß solche überhaupt nicht existieren dürften. Ebenso zeigte sich, daß auch der Übergang von NH_2HgCl in $NHg_2Cl + H_2O$ ohne B. von Zwischenprodd. vor sich geht. Noch stickstoffärmere Verbb. konnten nicht isoliert werden; es ist daher höchst unwahrscheinlich, daß eine Verb. existiert, die weniger N enthält als NHg_2Cl.

Unter $HgCl_2$-haltigen Lsgg. beständige Verbb. NH_2HgCl wurde mit $HgCl_2$-Lsg., die 0,5% NH_4Cl enthielt, geschüttelt. Aus der Lsg. wurde 1 Mol. $HgCl_2$ aufgenommen auf 1 Mol. der Ausgangsverb., so daß die Verb. NH_2Hg_2Cl ($NH_2HgCl + HgCl_2$) als weißer, amorpher Nd. isoliert wurde. Dieser ersetzt das Ausgangssalz schon bei niedrigen $HgCl_2$-Konzentrationen, da $NH_2Hg_2Cl_3$ mit 0,5%ig. NH_4Cl-Lsg. geschüttelt, nur eine 0,094%ig. Lsg. lieferte. Bei größeren NH_4Cl-Konzentrationen entstand immer $(NH_3)_2HgCl_2$, niemals ein Hg-Additionsprod., das Quecksilberadditionsprod. $NH_2Hg_2Cl_3$ kann aber noch unter stark salmiakhaltigen Lsgg. bestehen, wenn der $HgCl_2$-Gehalt hoch ist. Ein Additionsprod. von $(NH_3)_2HgCl_2$ mit $HgCl_2$ existiert anscheinend, entgegen früheren Annahmen des Vf. nicht. Dem Vf. gelang es nicht, die in der Literatur beschriebenen NH_4Cl-ärmeren Verbb. darzustellen. Es gibt nur eine Substanz mit $N:Cl < 1:1$, die aus $NH_2Hg_2Cl_3$ durch Abspaltung von NH_4Cl entsteht, gleichzeitig aber auch $HgCl_2$ abgespalten hat. Daher ist $NH_2 \cdot Hg_2Cl_3$ unter Lsgg. von hohen $HgCl_2$-Gehalten auch bei sehr kleinem NH_4Cl-Gehalt beständig. — Bei Ausschüttlung von $NH_2Hg_2Cl_3$ mit W. wurde $HgCl_2$ und NH_4Cl

abgespalten und eine schwach gelbliche Verb. erhalten. Diese entstand auch, als zu $HgCl_2$-Lsgg. angepaßte Mengen NH_3 gesetzt wurden. Die Verb. enthielt 84,30 bis 84,41 Hg und 2,73—2,83% N, doch muß seine Formel unentschieden bleiben. Die Einw. von KCl auf die Entstehung hierhergehörender Verbb. Man sollte nach den RAMMELSBERG-PESCIschen Formeln für das schmelzbare Präcipitat $3NH_4Cl + NHg_2Cl$ und für das unschmelzbare $NH_4Cl + NHg_2Cl$ analoge KCl-Verbb. erwarten, solche werden aber nicht gebildet.

Mercurichlorid u. primäre Amine. Nur nach Verbb. mit $Hg:Cl > 1:2$ ist gesucht worden. Derivate von *Äthylamin*. Die drei von KÖHLER beschriebenen Verbb. $C_2H_5NHHgCl$, $(C_2H_5NH_2)_2(HgO)_2HgCl_2$ und $C_2H_5NHHgOHgCl$ konnten bei Verss. des Vf. nicht aufgefunden werden. Nur eine Verb. von Typen mit $Hg:Cl > 1:2$ und $N:Cl = 1:1$ ist angetroffen, diese hat die Zus. $(C_2H_5N)_2Hg_2Cl_2$. B. aus 15 g $HgCl_2$, gel. in 400 ccm W. und in gelinder Wärme mit 10%ig. Äthylaminlsg. im Überschuß versetzt, weiße, amorphe M., die in h. HCl ll. Durch Schütteln mit $HgCl_2$-Lsg. wurde erhalten $(C_2H_5N)_2Hg_2Cl_2 + 3HgCl_2$, das auch als $C_2H_5N(HgCl)_2 + HgCl_2$ geschrieben werden kann. Nach KÖHLER sollten aus Äthylamin, das zu überschüssigem $HgCl_2$ gesetzt war, blättrige Krystalle von $C_2H_5NHHgCl$ entstanden sein. Vf. hat zwar dieselben Krystalle gefunden, sie jedoch als $C_2H_4NH_2HgCl_2$ erkannt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 2208 u. 2323.) Die Kombination *Diäthylamin-quecksilberchlorid*. 5 g $HgCl_2$, in 500 ccm W. gel., wurden mit Diäthylamin im Überschuß versetzt. Der Nd. war anfangs rotgelb, später gelb. Der Nd. glich dem Aussehen nach dem HgO, und dazu stimmte, daß in der Lsg. beinahe die ganze Menge Cl nachzuweisen war. Aus A. entstanden kleine Krystallnadeln, mit wenig weißer, amorpher Substanz vermischt, die der Analyse nach der Zus. $(C_2H_5)_2NH \cdot HgCl_2$ entspricht. — *n-Propylamin* gibt in wss. Lsg. einen amorphen Nd. von der Zus. $(C_3H_7N)_2Hg_2Cl_2$. — Wurden 5 g $HgCl_2$ in der Wärme mit überschüssiger Methylaminlsg. versetzt, so wurde ein kompakter Nd. von $(CH_3N)_2Hg_2Cl_2$ erhalten. — Der mit *Amylamin* erhaltene Nd. war nicht einheitlich. — Mit *Benzylamin* stellen sich die Gleichgewichte sehr langsam ein, und es wurde eine dem von PESCI beschriebene Amidchlorid gleiche Verb. in nicht reinem Zustande erhalten. Die Kombination $NH_3—Hg(NO_3)_2$. In diesem System war es schwierig, eine Unters. in der für die Chloride benutzten Art durchzuführen, da die Gleichgewichte sich sehr langsam einstellen. Es wurden nur erhalten Diaminnitrat, Aminonitrat und Nitrat von MILLONs Base. Eine intermediäre Verb. zwischen den beiden letzteren scheint nicht zu existieren. Die Kombination Pyridin-Mercurisalze. Ein von PESCI beschriebenes Hydrat, das in Lsg. gehen sollte, wenn das Sulfat mit $BaCO_3$ zers. wird, konnte vom Vf. nicht bestätigt werden. — Die von PESCI (Gaz. chim. ital. **25**. II. 423; C. **96**. I. 443) beschriebene Verb. $(C_5H_5N)_2HgCl_2$ stellte Vf. aus 20 g Pyridin + 20 g $HgCl_2$, beides in A. gel., her, sie wird durch W. zers., ihre Löslichkeit wurde vom Vf. mit Py-Lsgg. von 5—40% bei 18,1° bestimmt. Die Löslichkeitszunahme ist bedeutend, der Unterschied gegen die NH_3-Verb. ist aber, daß die Konzentration an Cl-Ionen nicht konstant ist, sondern mit der Hg-Konzentration wächst. — $(C_5H_5N)_2 \cdot Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$ erhielt Vf. aus einer Lsg. von 40 g $Hg(NO_3)_2$ in 60 ccm W. u. 12 ccm verd. HNO_3 mit 30 g reinem Py. Die Löslichkeit in W. wird durch Py ebenfalls beträchtlich erhöht. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 72—103. 25/1. 1908. [12/12. 1907.] Upsala. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Gutbier und **A. Hüttlinger**, *Zur Kenntnis des Rhodiums*. Die Vff. beschreiben Halogenosalze des *Rhodiums*, die zum Teil schon bekannt sind, deren Hydratzustände aber noch nicht sicher waren. Chlorosalze. *Kaliumpentachlororhodiat*, $K_2[RhCl_5]H_2O$. B. beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Teil fein verteiltem Rh + 2 Tln. KCl im Cl_2-Strom. Die beim Erkalten erstarrte M. ist dunkel-

rot, zuweilen ein hellrotes Pulver u. liefert beim Umkrystallisieren mit mit HCl angesäuertem W. dunkelrote Blättchen. Dasselbe Prod. wurde beim Einengen einer aus der berechneten Menge von l. Rhodichlorid und KCl bestehenden Lsg. erhalten. — *Natriumhexachlororhodiat*, $Na_3[RhCl_6] + 12H_2O$. B. analog wie voriges. Erstarrte M. gibt rosa Pulver und durch Fällen mit A. ein Krystallpulver. — *Ammoniumhexachlororhodiat*, $[NH_4]_3[RhCl_6] + 1{,}5H_2O$. B. durch Ausfällen von KCl aus der wss. Lsg. des Kaliumpentachlororhodiats durch HCl und Zusatz einer konz. Lsg. von NH_4Cl dunkelrote Krystalle. — *Ammoniumpentachlororhodiat*, $[NH_4]_2[RhCl_5] + H_2O$. Durch Einengen der aus den berechneten Mengen Rhodichlorid und Ammoniumchlorid erhaltenen wss. Lsg. dunkelrote Krystalle. — *Cäsiumpentachlororhodiat*, $Cs_2[RhCl_5] + H_2O$. B. aus dem K-Salz und CsCl oder aus Rhodichlorid + CsCl schleimiger, rosa Nd. — *Rubidiumpentachlororhodiat*, $Rb_2[RhCl_5] + H_2O$. B. aus *Kaliumpentachlororhodiat* + RbCl oder aus Rhodichlorid + RbCl. Krapproter Nd.

Bromosalze. *Kaliumpentabromorhodiat*, $K_2[RhBr_5]$. B. analog wie das Chlororhodiat. Wird der Rückstand aus h. W. umkrystallisiert, so erhält man schwarzgrüne, unregelmäßige Blättchen. Nur einmal wurden aus der wss. Lsg. rechteckige Tafeln, die etwa der Formel $K_2[RhBr_5] + 12H_2O$ zu entsprechen schienen, erhalten. — *Ammoniumpentabromorhodiat*, $[NH_4]_2[RhBr_5]$. B. analog wie das entsprechende Chlorosalz, unregelmäßig schwarzgrünliche Blättchen. — *Cäsiumpentabromorhodiat*, $Cs_2[RhBr_5]$. B. aus dem K-Salz mit CsBr-Lsg., grüner Nd. — *Rubidiumpentabromorhodiat*, $Rb_2[RhBr_5]$. B. wie beim Cs-Salz dunkler grün gefärbtes Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 210—16. 8/2. 1908. [11/12. 1907.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

Organische Chemie.

Emil Fischer u. **Franz Wrede**, *Über die Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen mit Benutzung des Platinwiderstandsthermometers.* JAEGER u. VON STEINWEHR haben den Wasserwert des gesamten App. unter Benutzung eines Platinwiderstandsthermometers (Ann. der Physik [4] **21**. 23; C. **1906**. II. 1869) (auf ca. $^1/_{20}$% genau) elektrisch bestimmt. Die Einheiten der Resultate sind daher Wattsekunden, u. jede Angabe der von den Vff. jetzt und früher (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 687; C. **1904**. I. 1548) erhaltenen Verbrennungswärmen in Calorien ist daher mit einer durch die Unsicherheit des Umrechnungsfaktors (jetzt 0,2390, früher 0,2394) bedingten geringen Unsicherheit behaftet. Die Vff. bestimmen mit demselben Platinthermometer, das zur Eichung gedient hat, die Verbrennungswärmen von sorgfältig gereinigtem *Rohrzucker* u. *Benzoesäure*. Das Calorimeter faßt ca. 3,6 l W., das durch einen wirksamen Ringrührer durchgemischt wird. Das Thermometer besteht aus einem ca. 0,9 mm starken, ca. 35 cm langen Draht aus reinstem Pt, das sich, durch Seide und Schellack isoliert, in einem etwa W-förmig gebogenen engen Messingrohr befindet u. beiderseits mit Cu-Drähten verlötet ist. Die Widerstandsänderung zwischen 0 u. 100° beträgt ca. 2,7 Ω; dieser Fundamentalabstand wird während der Verss. öfter kontrolliert, ebenso die Abweichung vom linearen Verlauf durch Messung bei 25 u. 40°. Bezüglich der Einzelheiten der Meßmethode (übergreifender Nebenschluß, als Nullinstrument ein Kugelpanzergalvanometer mit Differentialschaltung der Spulen, Kompensationsapp. zum Abgleichen) sei auf das Original verwiesen. Der Temperaturgang vor u. nach der Verbrennung wird 10—15 Min. lang beobachtet. Die Einzelheiten der Berechnung lassen sich ebenfalls nicht kurz wiedergeben. Das Gewicht der Benzoesäure und des Rohrzuckers wird auf das Vakuum reduziert. Die Bombe wird mit Sauerstoff von 45 Atmosphären beschickt. Der Sauerstoff enthält als einzige Verunreinigung

4% Stickstoff, bezw. Argon. Der Wasserwert des App. einschließlich des Sauerstoffs, der 0,5 ccm W. u. des Verbrennungsgutes ist 17,110 Kilowattsekunden pro Grad. Die Temperaturerhöhung beträgt 0,9—1,5°.

Die Verbrennungswärme (bei konstantem Volumen) von 1 g *Benzoesäure*, auf den luftleeren Raum reduziert, ist 26,475 Kilowattsekunden (in Luft gewogen 26,495), von 1 g *Rohrzucker*, auf den luftleeren Raum reduziert, 16,545 Kilowattsekunden (in Luft gewogen 16,555). Die größte Abweichung vom Mittel ist $^1/_2$‰, die mittlere Abweichung 0,2‰! Bei Benzoesäure ist die Differenz gegen den früher erhaltenen Wert nicht sehr groß, bei Rohrzucker scheint die frühere Zahl mit einem Fehler behaftet zu sein. Mit dem Umrechnungsfaktor: 1 Kilowattsek. = 0,2390 Cal. ergeben sich die Zahlen: für 1 g Rohrzucker in vacuo 3,954 Cal., in Luft 3,957, für 1 g Benzoesäure in vacuo 6,328 Cal., in Luft 6,333. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 129—46. 6/2. [9/1.*].) W. A. Roth-Greifswald.

W. A. Noyes und **E. F. Phillips**, *Der Siedepunkt des Isobutans*. Mabery (Amer. Chem. Journ. **19**. 247; C. **1907**. I. 967) hat aus amerikanischem Petroleum einen bei 0° sd. KW-stoff isoliert, den er auf Grund der Eigenschaften des Chlorids für *Isobutan* ansieht. Nach Butlerow (Liebigs Ann. **144**. 13) hat Isobutan Kp. —17°. Vff. haben durch Reduktion von Isobutyljodid mit Zn u. verd. A. Isobutan dargestellt, u. haben festgestellt, daß es bei —11,5° siedet. Der von Mabery isolierte KW-stoff ist wahrscheinlich normales Butan. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 142—43. Urbana. Univ. of Illinois.) Alexander.

Ernst Cuno, *Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser*. (Ann. der Physik [4] **25**. 346—76. — C. **1908**. I. 344.) Busch.

Karl Dörsing, *Messung der Geschwindigkeit des Schalles in Flüssigkeiten und das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Äthers mit Hilfe Kundtscher Staubfiguren*. Es ist dem Vf. gelungen, in mit Fll. gefüllten Röhren stehende Wellen zu erhalten, aber nur unter der Bedingung, daß die Schallquelle auf möglichst gute Resonanz mit der Röhre abgestimmt ist. Zur Sichtbarmachung der Schallwellen diente feines Bimssteinpulver, als Fll. W., Äther, Alkohol und andere. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ist von den Dimensionen des Rohres abhängig, und zwar wächst sie bei gleicher Wandstärke mit abnehmendem Radius und bei gleichem Radius mit zunehmender Wandstärke. Es ist daher nicht möglich, die absolute Fortpflanzungsgeschwindigkeit der betreffenden Fll. zu bestimmen, es wurde nur festgestellt, daß sie in W. mit steigender Temperatur zu-, in anderen Fll. dagegen abnimmt. In Lagg. wächst sie mit der Konzentration des gel. Stoffes. Für *Äther* wurde das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ aus dem adiabatischen Kompressibilitätskoeffizienten zu 1,376 berechnet. (Ann. der Physik [4] **25**. 227—51. **7/2**. 1908. [24/12. 1907.] Bonn. Physik. Inst.) Sackur.

Tor Carlson, *Zur Kenntnis der organischen Nitrate. III.* (Vgl. Klason und Carlson, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 26; **3**. Nr. 7; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2752; **40**. 4183; C. **1906**. II. 1481; **1907**. II. 1226. 2033.) Die bei der alkal. Verseifung von organischen Nitraten immer auftretenden dunkelgefärbten Harze stammen ausschließlich vom Alkylkomplex des Nitrats her, nicht von einer Oxydation des Lösungsmittels, denn wird die Verseifung in Methylalkohol oder Pyridin angestellt, so entsteht in beiden die gleiche Färbung des Reaktionsgemisches (fast schwarzes Aldehydharz beim Äthylnitrat bis zum gelbroten Harz beim Amylnitrat), während Formaldehyd, resp. Ameisensäure nur in sehr geringer

Menge nachgewiesen werden können. — Die Abnahme der Alkalititer ist kein analytisches Moment für die Beurteilung der Rk., die Zersetzungsprodd. der Aldehyde binden auch Alkali, bei der Verseifung von Glykolnitrat werden etwa 3, bei Nitroglycerin etwa 5 Mol. Alkali per Mol. Nitrat verbraucht. Zur Best. des Verhältnisses zwischen dem bei der Rk. gebildeten Nitrat und Nitrit wurden das Lösungsmittel und etwa unzers. Alkylnitrat im Vakuum abdest., der Rückstand in einen Kolben gebracht, dieser durch Kochen evakuiert, hernach das Nitrit durch verd. HCl und KJ und unmittelbar nachher die HNO_2 durch $FeCl_3$ zers. Das molekulare Verhältnis zwischen Nitrat u. Nitrit ist dann dasselbe wie das zwischen den bei 0° und 760 mm erhaltenen Mengen NO. Mit dieser Methode wurden gefunden (Temp. 70°, Lösungsmittel Äthylalkohol von 95%, Konz. ½-n.) bei *Methylnitrat* Spuren von Nitrit, *Äthylnitrat* Verseifung zu etwa 7% zu Nitrit, *Propylnitrat* desgl. zu 17%, *Isobutylnitrat* zu 35%, *Isoamylnitrat* zu 20%. Die Nitritbildung steigt also mit wachsendem Alkylkomplex, liegt aber bedeutend niedriger als bei Verseifung mit Alkalimercaptid. Bei den Nitraten der polyatomigen Alkohole geht die Umsetzung bedeutend rascher, und es wird viel mehr Nitrit gebildet, z. B. wird *Nitroglycerin* zu 67%, *Glykolnitrat* zu 87% und *Nitrocellulose* (mit 12,5% N) zu etwa 82% als Alkalinitrat verseift; hierbei wird auch der Alkylkomplex mehr oder weniger vollständig zerstört, und der Alkohol nicht oder nur spurenweise regeneriert (beim Glykolnitrat wird Glykolsäure erhalten, wahrscheinlich entstanden aus Alkali u. Glyoxal, das seinerseits von Glykolperoxyd stammt).

Nach den früheren Unterss. stellt sich der bei der Verseifung von Alkylnitraten gebildete Aldehyd als sekundäres Prod. dar, entstanden aus einem primären Peroxyd. Wie danach zu erwarten, unterbleibt die Aldehydbildung bei Anwesenheit von H_2O_2; es wird dann der Alkohol (z. B. Cellulose aus Nitrocellulose) regeneriert nach $R{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}OH + HO{\cdot}OH = R{\cdot}CH_2{\cdot}OH + H_2O + O_2$. Zwar wird auch bei Zusatz von H_2O_2 zu dem bereits braun gefärbten Verseifungsprod. dieses rasch entfärbt, indem die Aldehydzersetzungsprodd. leicht oxydiert werden. Hierbei wird jedoch nur sehr wenig O entwickelt, und die polyatomigen Alkohole werden nicht regeneriert. — Diese Tatsachen stehen mit Nefs Dissoziationstheorie (Liebigs Ann. **309**. 126. 172; C. **99**. II. 958) nicht im Einklang; bei anderen Nitraten nämlich als bei Benzylnitrat, z. B. bei Äthylnitrat, Nitroglycerin u. a., tritt mit Natriumacetessigester auch die Aldehydverharzung ein, und es entsteht dieselbe Menge Nitrit wie bei direkter Behandlung mit Alkali; es handelt sich bei den Verss. von Nef offenbar um ein dem *Benzylnitrat* spezifisch zukommendes „Alkylierungsvermögen". So gibt dieses auch mit Alkalimercaptiden, z. B. *Thiophenolkalium*, nicht, der Regel entsprechend, größere Mengen von Nitrit als mit Alkali allein, es bildet sich gar kein Nitrit, sondern quantitativ *Benzylphenylsulfid* (weiße, rhombische Tafeln, F. 40°) nach $C_6H_5CH_2{\cdot}NO_2 + KSC_6H_5 = C_6H_5CH_2{\cdot}SC_6H_5 + KNO_2$.

Im Verlauf der alkal. Verseifung von Alkylnitraten bei Anwesenheit von H_2O_2 liegt somit ein zweiter Beweis für die Entstehung der Alkylperoxyde im Zusammenhang mit der Nitritbildung vor. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**. Nr. 8. 1—5. 23/1. 1908. [Sept. 1907.] Stockholm. Techn. Hochschule.) Bloch.

E. v. Meyer, *Zur Kenntnis des sogen. Formaldehydnatriumhydrosulfits.* Gelegentlich der Unters. der Einw. von Natriumhydrosulfit auf Dinitrile hat der Vf. festzustellen gesucht, ob die bei der Wechselwirkung von Natriumhydrosulfit und Formaldehyd entstehenden Verbb. Formaldehydsulfoxylat und Fomaldehyddisulfit, über deren Konstitution volle Klarheit bisher nicht herrscht, eine Doppelverb. nach gleichen Molekülen bilden, oder ob sie nebeneinander in Lsg. bestehen. Er titrierte die fast chemisch rein gewinnbaren Verbb. mit Jodlsg., wovon das *Formaldehydnatriumsulfoxylat*, $NaO{\cdot}S{\cdot}O{\cdot}CH_2OH + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 154) in k. wss. Lösung

4 Atome verbraucht (die Lsg. entfärbt auch kochende Indigocarminlsg.); *Formaldehydnatriumdisulfit*, $NaO \cdot SO \cdot O \cdot CH_2OH + H_2O$ oder $NaO \cdot SO_2 \cdot CH_2OH + H_2O$ (Mol.-Gew. 152), läßt sich erst nach Zusatz von $NaHCO_3$ titrieren und verbraucht pro Mol. 2 Atome Jod. Weiter fällte er konz. Natriumhydrosulfitlsg. teilweise mit Methylalkohol, wobei anfänglich fast nur Disulfit, zum Schluß vorwiegend Sulfoxylat ausfällt (mit Äthylalkohol scheidet sich fast alles gelöste Salz aus); ebenso lassen sich durch fraktionierte Krystallisation der Lsg. (auch der Lsg. aus einem künstlich hergestellten Gemisch der beiden Salze) die beiden Komponenten mehr oder weniger scharf trennen. — Er bestimmte ferner die Löslichkeit beider Salze in W. für sich und gemischt; sie beträgt bei 25,5° für Sulfoxylat: 1000 Mol. H_2O lösen 120 Mol., bei Disulfit 146 Mol., vom Salzgemisch 93 Mol. Sulfoxylat + 114 Mol. Disulfit; auch zeigte die Verb. keinen Umwandlungspunk.

Aus alledem kann man sicher folgern, daß ein Formaldehydnatriumhydrosulfit als chemische Verb. nicht besteht, und daß die beiden Komponenten desselben, Formaldehydnatriumsulfoxylat u. Formaldehydnatriumdisulfit, weder in Lsg., noch in festem Zustand zu einem aus gleichen Molekülen zusammengesetzten Doppelsalz vereinigt sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 61—64. 27/12. [Dez.] 1907. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Alvin S. Wheeler, *Die Kondensation von Chloral mit primären Aminen. II.* (Vgl. WHEELER u. WELLER, Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1063; C. **1903**. I. 140.) Die *Chloraldiphenamine* sind von sehr schwankender Beständigkeit. Die meisten können jahrelang aufbewahrt werden. Sie besitzen ein großes Krystallisationsvermögen. Ihr Verhalten gegen Alkali ist gleichfalls schwankend. Während die Anilinderivate durch alkoh. KOH in Anilin, Chlf. und Phenylcyanid gespalten werden (WALLACH, LIEBIGs Ann. **173**. 274), wird beim p-Nitranilinderivat ein Cl-Atom durch OH ersetzt und ein Oxyderivat gebildet. Konz. Mineralsäuren spalten unter Rückbildung der ursprünglichen Amine, deren Acetyl- oder Benzoylderivate bei Einw. von Essigsäureanhydrid, bezw. Benzoylchlorid entstehen (EIBNER, LIEBIGs Ann. **302**. 335; C. **98**. II. 1098). Brom wirkt in der Kälte mit großer Leichtigkeit ein. Dabei wird ein H-Atom durch Br ersetzt, und zwar wahrscheinlich in der Methylengruppe des Chloralrestes.

Chloral u. p-Bromanilin. Mit **C. W. Miller**. *Trichloräthylidendi-p-bromphenamin*, $CCl_3CH(NHC_6H_4Br)_2 = C_{14}H_{11}N_2Cl_3Br_2$. Darst. Eine Lsg. von 10 g p-Bromanilin in 50 ccm Bzl. versetzt man mit einer Lsg. von 8 g Chloral in 10 ccm Bzl. und dampft das Gemisch auf dem Wasserbade auf die Hälfte ein. Feine Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 140°, zers. sich bei 205°, sll. in A., Aceton, Eg., h. Bzl., wl. in k. Bzl., unl. in Lg. Wird durch sd. W. nicht zers. Bei der Einw. von Br in Eg. entsteht ein *Monobromderivat*, Platten (aus Eg.), F. 203°.

Chloral u. o-Anisidin. Mit **W. S. Dickson**. *Trichloräthylidendi-o-methoxyphenamin*, $CCl_3CH(NHC_6H_4OCH_3)_2 = C_{16}H_{17}O_2N_2Cl_3$, große, rhomboedrische, schwach gelbliche Krystalle (aus Lg. oder Bzl.), schlanke Prismen (aus A.), F. 121°, ll. in k. Bzl., CCl_4, h. Eg., l. in h., wl. in k. Lg., 100 ccm A. lösen beim Kp. ca. 7 g, bei 25° ca. 2,5 g. Siedendes W. wirkt weder lösend, noch zers. auf die Verb. ein. Bei der Einw. von Br in Eg. entsteht ein *Bromderivat*, Nadeln, F. ca. 230°. — Chloral u. p-Anisidin. — *Trichloräthylidendi-p-methoxyphenamin*, $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl_3 = CCl_3CH(NHC_6H_4OCH_3)_2$, rosafarbige, glänzende Säulen (aus Lg.), F. 118—120°, zers. sich bei 158°, zl. in k. Bzl., A., Ä., ll. in Eg., h. Bzl., h. A. Bei der Einw. von Br in Eg. entsteht eine bei ca. 198° sich schwärzende Verb.

Chloral u. Anthranilsäure. Mit **W. S. Dickson**. *Trichloräthyliden-o-aminobenzoesäure* (*Chloralanthranilsäure*), $C_9H_6O_2NCl_3CCl_3CH:NC_6H_4CO_2H = C_9H_6O_2NCl$, (NIEMENTOWSKI u. ORZECHOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2812; C. **96**. I. 42).

Darst. Eine Lsg. von 5 g Anthranilsäure in 40 ccm Bzl. kocht man mit einer Lsg. von 5,5 g Chloral in 10 ccm Bzl. 3 Stdn. lang unter Rückfluß. Große, längliche Tafeln (aus Bzl.), F. 152°. — *Bromderivat*, farnartige Krystalle, die sich bei 237° zersetzen. — *Trichloräthylidendi-o-aminobenzoesäure* (*Chloraldianthranilsäure*), $C_{16}H_{12}O_4N_2Cl_3 = CCl_3CH(NHC_6H_4CO_2H)_2$, erhält man beim Kochen von 2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Chloral in Bzl. Krystallpulver (aus äth. Lsg. durch Lg. gefällt), F. 165°. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetyl-o-aminobenzoesäure (F. 183°) über. Bei der Einw. von Br in Eg. entsteht bei 236° unter Zers. schmelzende Verb.

Chloral u. o-Toluidin. Mit **Strowd Jordan.** *Trichloräthylidendi-o-tolamin*, $C_{16}H_{17}N_2Cl_3 = CCl_3CH(NHC_6H_4CH_3)_2$, entsteht ebensogut, wie bei Verwendung von Bzl. als Lösungsmittel direkt aus Chloral und 2 Mol. des Amins. Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Ä.), F. 80°, l. in k. A., Ä., Aceton, Chlf., Eg., h. Lg., h. Bzl. Ist in Lsg. oder im Lichte nicht sehr beständig. Durch W. wird es in seine Komponenten zerlegt. — *Bromderivat*, farblose Platten, F. ca. 268°. Das Tolamin erwies sich, als einer der Autoren zufällig eine kleine Menge der Verb. in den Mund brachte, als ein starkes Betäubungsmittel. Eingehende Unterss. über die physiologische Wrkg. der Diphenaminderivate des Chlorals sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 136—42. Jan. 1908. [16/10. 1907.] Chapel Hill. Chem. Lab. of the Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

C. Harries u. Paul Hohenemser, *Über den monomolekularen Succinaldehyd* Wie HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1184; C. **1902**. I. 1010) gezeigt hat, wird der *Succinaldehyd* bei der Darst. zunächst immer in der glasigen Form erhalten, die bei mehrfachem Dest. im Vakuum in die dünnflüssige Form übergeht. Molekulargewichtsbestst. ergaben für die glasige Form mindestens die fünffache Molekulargröße; diese nimmt mit steigender Temperatur allmählich ab, um bei Kp. 169° in die einfache überzugehen. Messungen an der dünnfl. Form ergaben nach mehrstdg. Stehen eine dreifache Molekulargröße. Der Vers., den monomeren Aldehyd durch Dest. mit P_2O_5 analog der Darst. des monomeren Glyoxals aus dem polymeren (HARRIES, TEMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 165; C. **1907**. I. 629) zu gewinnen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da die glasige Form hierbei vollständig verkohlt. — Zur Darst. des monomolekularen Dialdehyds wurde daher das oben erwähnte ältere Verf. benutzt. Es zeigte sich hierbei, daß die monomere Form durch geringe Mengen W. zu der glasigen Form polymerisiert wurde. Der Kp. des Aldehyds wurde etwas niedriger als früher gefunden, nämlich bei 56,5° unter 8,5 mm Druck. Der früher gefundene Siedepunkt (Kp_{11}. 65—66°) wird beobachtet, wenn der Dialdehyd nicht ganz wasserfrei ist. Unter gewöhnlichem Druck sd. der Aldehyd bei 169—170° unter geringer Zers. — Zur Überführung in die monomolekulare Form dest. man den glasigen, rohen Dialdehyd zunächst unter gewöhnlichem Druck, verwirft den unterhalb 169° übergehenden Vorlauf, fängt die zwischen 169—171° sd. Hauptmenge in einem Vakuumdestillationskölbchen auf und rektifiziert schließlich diese Hauptfraktion 2—3-mal im Vakuum, wobei man den Anteil vom Kp_{8-10}. 56—57° gesondert auffängt. Der so gewonnene Dialdehyd stellt eine leicht bewegliche, formaldehydartig riechende Fl. dar, die sich in gut verschlossenen Gefäßen längere Zeit dünnfl. erhält; $D^{21,5}$. 1,069; $n_D^{21,5} = 1,42617$. Nach Molekulargewichtsbestst. in Eg. ist der Aldehyd in der dünnfl. Form bei gewöhnlicher Temperatur monomolekular.

Der *glasige Dialdehyd* wurde durch Selbstpolymerisation (Glasigwerden) aus dem reinen monomeren Prod. in reinerer Form als bisher erhalten. Dieses Prod. wurde für refraktometrische Messungen zwischen 15 u. 75° benutzt; $n_D^{15} = 1,47947$; $n_D^{75} = 1,45323$. (Näheres s. Tabelle im Original.) — Für die monomere Form

wurden ermittelt $n_D^{16} = 1{,}42067$; $n_D^{65} = 1{,}41320$. — Die Brechungsindizes des fl. und glasigen Aldehyds bis zu der gemessenen Temperatur von ca. 75° weisen eine große Verschiedenheit auf. Die Dissoziationstemperatur des glasigen Aldehyds dürfte höher liegen, als bisher (65°) angenommen. — Es wurde nach der Kondensatormethode von NERNST die DE. bestimmt für die glasige Form DE. = 3,78 (bei 19°), für die fl. Form DE. = 28,5 (bei 20°). Die sehr hohe DE. der fl. Form deutet auf eine Absorption elektrischer Wellen hin; auch die aus der DE. der glasigen Form berechnete Molekularrefraktion ergibt einen viel zu großen Wert. Die Bestst. der DE. wurden durch die Änderung der spez. Leitfähigkeit während der Messungen erschwert. Sie sank von dem ungefähren Anfangswert $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ auf ca. $0{,}5 \cdot 10^{-5}$. Diese Abnahme bei der fl. Form weist auf eine molekulare Veränderung (Polymerisation) hin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 255—60. 8/2. [15/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Ernest Barrett u. **Arthur Lapworth**, *Der Einfluß von Säuren und Basen auf die Geschwindigkeit der Bildung des Acetoxims.* Im Anschluß an eine frühere Unters. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1133; C. **1907**. II. 907) wurde der Einfluß von SS. und Basen auf die B. des *Acetoxims* studiert. Bei 0° und einer Konzentration von $^1/_{40}$-n. für Aceton und Hydroxylamin ist die Geschwindigkeit der Oximbildung nur sehr gering. Durch Zusatz von NaOH tritt eine große Beschleunigung ein, die annähernd proportional der Konzentration des Alkalis ist. Hiernach könnte angenommen werden, daß sich NH_2OH wie eine schwache S. verhält und mit der Carbonylgruppe ähnlich wie die Cyanwasserstoffsäure reagiert. Auch durch HCl wird die Geschwindigkeit stark vergrößert, bis sie bei Anwesenheit von $^1/_2$ Mol. ca. auf das Fünfsigfache gestiegen ist, um dann bei weiter steigender Säuremenge schnell zu fallen; bei etwas mehr als 1 Mol. wird ein ziemlich konstanter Wert erreicht. Die von ACREE u. JOHNSON (Amer. Chem. Journ. **38**. 258; C. **1907**. II. 1889) für diese Erscheinung gegebene Erklärung einer Vereinigung des Hydroxylaminions mit dem Keton als einem neutralen Körper ist wenig wahrscheinlich, weil sich sonst nur negative Gruppen mit dem C der Carbonylgruppe verbinden. Es liegt näher anzunehmen, daß H-Ionen, welche durch Hydrolyse des Chlorhydrates anwesend sind, mit dem Aceton ein komplexes Ion bilden, das dann mit NH_2OH zu einem substituierten Hydroxylammoniumion zusammentritt:

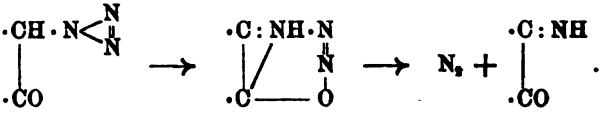
$$(CH_3)_2CO + H^{\cdot} \leftrightarrow (CH_3)_2C{<}^{OH}; \quad (CH_3)_2C{<}^{OH} + NH_2OH \leftrightarrow (CH_3)_2C{<}^{OH}_{NH_2OH}$$

Bei dem Acetaldehyd wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, nur mußten die Verss. in so starker Verdünnung ausgeführt werden, daß die Resultate noch nicht genügend sicher erscheinen. — Die Titration des ungebundenen NH_2OH mit Jodlsg. wurde in Ggw. von Natriumacetat ausgeführt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 307. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 85—93. Januar 1908. New-Cross. S. E. GOLDSMITHs College.) FRANZ.

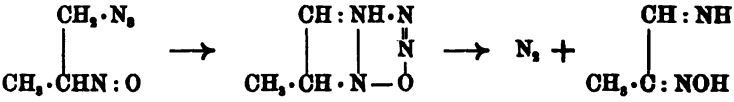
Martin Onslow Forster u. **Hans Eduard Fierz**, *Die Triasogruppe.* Teil I. *Triasoessigsäure und Triasoaceton (Acetonylazoimid).* Das Studium des Camphorylazoimids (vgl. Journ. Chem. Soc. London **91**. 867; C. **1907**. II. 249) gab Veranlassung, die Triasoessigsäure u. das Triasoaceton, das einfachste Analogon des Camphorylazoimids, darzustellen. Ein Unterschied zwischen den beiden Triazoketonen besteht darin, daß das Triasoaceton bei der Einw. von Alkali nicht so glatt wie das Camphorylazoimid unter Abgabe von 2 N zerfällt, sondern zum Teil durch eine Hydrolyse gespalten wird:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH : NH + 2N$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N_3 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH + N_2H.$$

Die leichte Abspaltung des N aus diesen Triazoketonen erinnert an das Verhalten der Additionsprodd. von Diazomethan oder Diazoessigester u. ungesättigten Verbb. u. dürfte wohl auch hier darauf zurückzuführen sein, daß durch das Alkali unter Mitwrkg. der benachbarten Carbonylgruppe aus der Azoimidgruppe ein intermediäres Ringsystem gebildet wird:



In Übereinstimmung hiermit verhält sich die Triazoessigsäure wie Camphorylazoimid, während Triazoameisensäure, bei welcher der zur Ringbildung erforderliche Wasserstoff nicht vorhanden ist, durch Alkali quantitativ zu Stickstoffwasserstoffsäure und Kohlensäure hydrolysiert wird. Nun unterscheidet sich aber das Oxim des Camphorylazoimids vom freien Keton, indem es bei der Einw. von alkoh. Alkali keinen Stickstoff, sondern nur Stickstoffwasserstoffsäure liefert, während Triazoacetoxim wieder N u. HN_3 abspaltet. Eine Erklärung hierfür könnte darin gefunden werden, daß dem Anschein nach Triazoacetoxim die Tendenz hat in die Nitrosoform überzugehen, bei welcher dann Triazogruppe und Nitrosogruppe intermediär in Rk. treten könnten:



Ein Vergleich des Triazoessigesters mit dem Diazoessigester ergibt die ungleich größere Beständigkeit des ersteren, der ohne Schwierigkeit zur relativ stabilen Säure verseift werden kann.

Experimentelles. *Triazoessigsäure*, $C_2H_3O_2N_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhält man aus 50 g ihres Äthylesters beim Schütteln mit 21 g KOH in 20%ig. Lsg. u. Zers. der neutralen Lsg. mit der berechneten Menge H_2SO_4; der äth. Extrakt dieser Lsg. ist ein gelbliches Öl, das nach dem Trocknen bei 100° unter 2 mm zu hygroskopischen Tafeln, F. ca. 16°, erstarrt; explodiert beim Erhitzen; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. auch beim Kochen nicht; wird durch k. konz. H_2SO_4 nur langsam zers.; zeigt in Bzl. das Mol.-Gew. 221, in Phenol 99 (ber. 101). Silbersalz, $Ag \cdot C_2H_2O_2N_3$, farblose Nadeln aus W., dem sehr wenig verd. HNO_3 zugesetzt ist; verpufft beim Erhitzen. Kupferoxyd löst sich mit grüner Farbe in einer wss. Lsg. der S., doch konnte ein Salz nicht isoliert werden, weil in dieser Lsg. leicht Zers. eintritt. Die neutrale Lsg. des K-Salzes ist beim Kochen völlig beständig, doch tritt auf Zusatz von 40%ig. KOH lebhafte Gasentw. ein; die hierbei entstehenden Zers.-Prodd. der Triazoessigsäure sind noch nicht isoliert worden. $Pb(NO_3)_2$ erzeugt in der neutralen Lsg. des K-Salzes einen krystallinischen Nd., $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung. — *Triazoessigsäureäthylester*, $C_4H_7O_2N_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, farbloses Öl, Kp_3. 44—46°, entsteht bei 3-stdg. Kochen von 200 g Chloressigester in 100 g A. mit 120 g Natriumazid u. soviel W., daß alles Salz gel. ist; ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, riecht ähnlich wie Chlf. und ruft Herzklopfen hervor; D^{20}_{20}. 1,127; ist in Bzl. monomolekular; k. konz. H_2SO_4 zers. nur langsam; Zinnchlorür u. konz. HCl rufen lebhafte N-Entw. hervor; metallisches Na reagiert erst beim Erhitzen; HgO oder Jodjodkaliumlsg. verhalten sich indifferent. — *Triazoacetamid*, $C_2H_4ON_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$

NH_3, aus dem Ester beim Schütteln mit wss. NH_3, farblose Nadeln aus Bzl., F. 58°, ll. in W., A., wl. in Bzl., PAe.; detoniert schwach; kons. H_2SO_4 zers. erst bei 50°; 60%ig. wss. KOH spaltet N und NH_3 ab; die sd. wss. Lsg. löst HgO; aus dieser Lsg. fällt Hydroxylaminchlorhydrat kein Hg, doch bewirkt Alkali Zers. — *Triazoameisensäureäthylester*, $N_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, aus 50 g Chlorkohlensäureester beim Schütteln mit einer wss. Lösung von 35 g Natriumazid, farbloses Öl, Kp_{11}. 25°, Kp_{760}. 114°, D^{18}_{18}. 1,118, riecht stärker als der Triazoessigester u. wirkt auch noch unangenehmer beim Einatmen; wird bei der Hydrolyse völlig gespalten, so daß die freie Triazoameisensäure nicht erhalten wurde; alkoh. Schwefelammonium reduziert zu Urethan.

Triazoaceton, $C_3H_5ON_3$ = $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus 100 g Monochloraceton (Darst. nach FRITSCH, LIEBIGs Ann. **279**. 313) beim Schütteln mit einer kons. wss. Lsg. von 80 g Natriumazid in Ggw. einiger Tropfen Eg. während 24 Stunden, farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{12}. 54, D^{18}_{18}. 1,123, wl. in W., leicht mit Wasserdampf flüchtig; zers. sich beim Aufbewahren, explodiert beim Erhitzen, kons. H_2SO_4 zers. sofort; bei der Hydrolyse mit Alkali entstehen N, HN_3, Oxalsäure und stark reduzierende Stoffe. — *Semicarbazon*, $C_4H_8ON_6$, aus 6 g Triazoaceton, 6,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 5 g Natriumacetat in W., Nadeln aus A. oder W., F. 152°; wss. KOH und langsamer kons. H_2SO_4 spalten N ab. Bei längerer Einw. von überschüssigem Semicarbazid auf Triazoaceton entsteht eine *Verb.* $C_5H_{10}O_2N_6$, Krystalle aus Eg., swl. in den gewöhnlichen Solvenzien, welche möglicherweise das *Bissemicarbazon des Methylglyoxals* ist, da man aus Acetonylazoimid u. Hydroxylamin das Methylglyoxim erhalten kann (s. unten). — *Triazoacetoxim*, $C_3H_6ON_4$ = $N_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$, aus 5 g Triazoaceton, 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 80 ccm und 3,2 g Na_2CO_3 bei 50° in 2 Stdn., farbloses, geruchloses Öl, Kp_{12}. 84° (unter Zers.); 40%ig. KOH spaltet N u. HN_3, 20%ig. KOH u. HN_3 ab; gibt in Pyridin gelöst mit p-Toluolsulfochlorid das *p-Toluolsulfonylderivat*, $C_{10}H_{12}O_3N_4S$, Tafeln aus PAe., F. 78°, wl. in Methylalkohol, A., ll. in Chlf., Bzl., Essigester, swl. in PAe.; zers. sich beim Aufbewahren, verpufft beim Erhitzen. Läßt man 32 g Hydroxylaminsulfat in 150 ccm W. auf eine Suspension von 20 g Triazoaceton in 300 ccm W. einwirken, so wird langsam HN_3 abgespalten, und nach 10 Tagen entzieht Ä. der Lsg. größere Mengen Methylglyoxim. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 258—59. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 72—85. Jan. 1908. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

K. Langheld, *Über die Bestandteile der Rindergalle. I.* Aus der Rindergalle sind bisher zwei Gallensäuren, die *Cholsäure* und die *Desoxycholsäure*, isoliert worden. Außer diesen soll nach MYLIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 369) noch eine der Desoxycholsäure isomere S., die *Cholinsäure*, vorkommen, deren Existenz aber von LATSCHINOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1043) u. LASSAR-COHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 146; C. **93**. I. 146) in Abrede gestellt wird. Nach den zur Isolierung der SS. angegebenen Verff. wird die Cholsäure aus dem Gemisch der Rohsäuren, das durch Kochen der Galle mit Alkalien erhalten wird, auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in A. gewonnen. Die Desoxycholsäure wurde teils aus den Ndd., die mit $BaCl_2$ aus den ammoniakal. Lsgg. der Rohsäuren erhalten werden, teils aus den Mutterlaugen der Cholsäure dargestellt. Diese Verff. sind zur quantitativen Best. wenig geeignet. Die wenigen Angaben über Ausbeuten beziehen sich meist auf unreine Prodd. — Über das V. noch anderer SS. als der beiden genannten in der Galle und ihre wechselseitigen Mengenverhältnisse dürfte das von dem Vf. aufgefundene Verf. bei weiterer Ausgestaltung Aufklärung bringen. Schon jetzt gestattet es, mindestens 80% des Rohprod. in chemisch definierte Körper überzuführen. Außerdem ist mit seiner Hilfe die Existenz zweier Desoxycholsäuren nachgewiesen worden, die sich in Übereinstimmung mit den Angaben von MYLIUS nur

durch ihre Löslichkeit in A. und ihren F. unterscheiden. Anscheinend herrscht die eine von diesen SS. im Sommer und die andere im Winter vor, wodurch sich vielleicht der von PREGL (Monatshefte f. Chemie **24**. 19; C. **1903**. I. 764) beobachtete Unterschied von Sommer- und Wintergalle erklären dürfte.

Nach dem Verf. des Vfs. werden die getrockneten Rohsäuren ohne vorhergehende Fällung mit $BaCl_2$ mit dem Doppelten ihres Gewichtes an A. angerührt. Der ungel. bleibende Teil der Cholsäure wird wiederholt aus A. umkrystallisiert. Die vereinigten Mutterlaugen werden mit überschüssiger, möglichst konz. NaOH auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Cholsäure als Na-Salz (Nadeln) fast quantitativ abscheidet. Die aus dem möglichst h. abfiltrierten und mit A. gewaschenen Salze regenerierte *Cholsäure*, $C_{24}H_{40}O_5$, wird mit dem doppelten Gewicht A. gemischt, wobei sie 1 Mol. Krystallalkohol aufnimmt, und filtriert. — Die vereinigten Mutterlaugen werden alsdann im Vakuum eingeengt und stark abgekühlt, wobei sich die Na-Salze der *Fettsäuren* abscheiden. Die aus diesen gewonnenen SS. werden durch Ä. von den mitgerissenen Gallensäuren getrennt, die der Hauptmasse wieder zugefügt werden. — Zur Identifizierung werden die Fettsäuren im Vakuum dest. Sie gingen zwischen 195 und 230° unter 13 mm Druck über; die ersten Fraktionen schm. bei 62°, die letzten bei 68°; es lag demnach ein Gemisch von *Palmitin-* und *Stearinsäure* vor. Margarinsäure, die LASSAR-COHN beobachtete, wurde nicht gefunden.

Die regenerierten SS. aus den Mutterlaugen werden mittels 2%ig. alkoh. HCl verestert und die Ester mit viel Lg. ausgekocht. — Die aus dem in Lg. l. Anteil zurückgewonnenen, öligen SS. scheiden bei der Behandlung mit Ä. geringe Mengen Desoxycholsäuren ab und geben beim Ausziehen mit Lg. eine hierin l., glasige S., die bei 300° unter 15 mm Druck sd., ein aus A. krystallisierendes Mg-Salz liefert und sowohl die Gallensäure- wie die Cholesterinrkk. gibt. Möglicherweise sind der S. geringe Mengen Cholesterin beigemengt, die sich nach dem Gange der Unters. hier finden müßten. — Die in Lg. unl. Ester werden mit alkoh. NaOH verseift, wobei die noch vorhandene Cholsäure als Na-Salz abgeschieden wird. Die regenerierten und scharf getrockneten Restsäuren werden mit Bzl. und schließlich mit Ä. ausgekocht. Der in Bzl. und Ä. unl. Rest wird in A. gel., die alkoh. Lg. im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Aus dem hierbei erhaltenen Gemisch wird durch Umkrystallisieren aus Eg. die *Desoxycholsäure*, $C_{20}H_{40}O_4$ (F. 172—173°), mit den von PREGL angegebenen Eigenschaften gewonnen. — Die aus den Eg.-Mutterlaugen regenerierten SS. werden solange aus Eg. umkrystallisiert, als noch Krystallabscheidungen stattfinden. Der dann bei mehrmaligem Umlösen in Eg. l. Anteil zeigt nicht mehr die Eigenschaften der PREGLschen S. Die so erhaltene S. $C_{24}H_{40}O_4$ wird aus der dreifachen Menge absol. A. in Krystallen vom F. 187—188° erhalten, während die zuerst isolierte, isomere S. unter gleichen Bedingungen gel. bleibt. Sie ist identisch mit der von MYLIUS beschriebenen *Choleinsäure*. — *Desoxycholsäure*, $[\alpha]_D^{20} = 53{,}28°$ (0,5046 g in 7,189 g absol. A.). — *Choleinsäure*, $[\alpha]_D^{20} = 47{,}97°$ (0,5019 g in 9,875 g absol. A.). — Beide SS. liefern in W. wl. Ba-Salze. — Die Ausbeute an beiden SS. beträgt ca. 20%, die an Choleinsäure ca. 2% bei Sommergalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 378—85. 8/2. [15/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Kiliani, *Über Saccharinsäuren*. Widersprüche seiner Beobachtungen über die B. der Saccharinsäuren mit den Untersuchungen von NEF (S. 236) veranlaßten den Vf. zu einer Prüfung der von ihm erhaltenen Prodd. auf Einheitlichkeit, besonders auf das event. Vorkommen raumisomerer Verbb. — Es wurden je 1 Teil Milchzucker oder *α*-Glucose mit 9 Teilen W. und 0,2 Teilen Calciumoxyd (dieses nach dem Ablöschen und Erkalten), bei Zimmertemperatur 4 Wochen stehen gelassen,

die gegebenenfalls filtrierte Lsg. mit kaltgesättigter Oxalsäurelsg. von überschüssigen $Ca(OH)_2$ befreit und vom Oxalat abfiltriert.

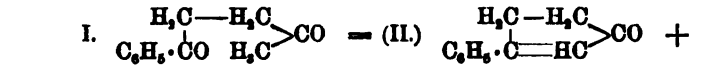
I. Milchzucker. Die neutralisierte Ca-Salzlsg. wurde zunächst nach der Vorschrift von LÖFFLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1196; C. **1904**. I. 1196) behufs Abscheidung des *Isosaccharinats* verdampft. Seine Ausbeute war sehr konstant 170—180 g pro kg Milchzucker. Die Prüfung auf Einheitlichkeit wurde an 800 g rohem isosaccharinsaurem Ca durch Zerlegung des Salzes mittels Oxalsäure, fraktionierte Krystallisation und Identifizierung der erhaltenen S. durchgeführt. Sie erwies sich als ein von Beimengungen freies *Isosaccharin*. — Zur Abscheidung des *Ca-Metasaccharinats* wurde die Mutterlauge des Ca-Isosaccharinats mit A. (25% vom Gewicht der Mutterlauge) versetzt, die erhaltene Lsg. mit Metasaccharinat geimpft und unter dem Schutz vor Verdunstung mehrere Monate aufbewahrt. Die hierbei ausgeschiedenen „Mutterlaugenkrystalle" wurden mit 5 Tln. W. ausgekocht, wobei das noch vorhandene Isosaccharinat ungelöst blieb. Der in Lsg. gegangene Anteil lieferte das bereits früher charakterisierte *Metasaccharin*, welches sich bei der Prüfung als einheitlich erwies. — Das Filtrat der „Mutterlaugenkrystalle" wurde durch Oxalsäure vom Ca befreit, mit $BaCO_3$ erhitzt und nach LÖFFLER das *Ba-Parasaccharinat* dargestellt (Ausbeute 35 g pro 1 kg Milchzucker). Gesamtausbeute an Saccharinen: 28,3% (berechnet als Lactone $C_6H_{10}O_5$ und letztere bezogen auf den verwendeten Milchzucker).

Bequemer als nach dem LÖFFLERschen Verf. erhält man das Parasaccharin, wenn man das wie oben vom Ca befreite Filtrat der „Mutterlaugenkrystalle" zum Sirup eindampft, diesen zunächst mehrmals mit absol. Ä. (Auszug I), dann wiederholt mit 1 Tl. absol. A. + 2 Tln. chlorcalciumtrockenem Ä. (Auszug II), u. schließlich mit gleichen Teilen dieser Extraktionsmittel (Auszug III) auszieht. Während der Auszug I u. II keine, bezw. nur eine sehr geringe Menge von Ba-Parasaccharinat liefern, gibt der Auszug III eine reichliche Krystallisation. Statt des für I verwendeten absol. Ä. kann auch gewöhnlicher Ä. benutzt werden. Die Tatsache, daß bei obigem Extraktionsverfahren die Hauptmenge des Parasaccharins in dem anfänglich ungelöst bleibenden letzten Fraktionen sich vorfindet, und die Beobachtung, daß Parasaccharin in Ä. unl. ist, stehen in Widerspruch mit den gegenteiligen Angaben von NEF. — Wie NAEGELI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3530; C. **1902**. II. 1305) unter Benutzung der recht empfindlichen Ba-Probe gezeigt hat, entsteht bei der Einw. von $Ba(OH)_2$ statt $Ca(OH)_2$ auf den Zucker kein Parasaccharin. Hiermit läßt sich die gegenteilige Angabe von NEF nur schwer vereinigen. — Von den Zersetzungsprodd. des Zuckers hat sich bisher ungefähr $^1/_3$ derselben aufklären lassen, über den in den Mutterlaugen verbleibenden Rest konnte trotz mannigfacher Verss. nichts positives ermittelt werden. Jedenfalls sind in ihm nicht die nach NEF hier zu erwartenden Raumisomeren der obigen Saccharinsäuren enthalten. (Näheres vergl. Original.) — Meta-, Iso- u. Parasaccharin werden beim Kochen mit konz. HCl nicht verändert.

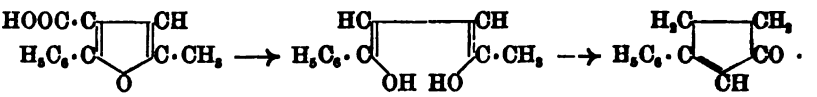
II. d-Glucose. Der Vf. hat das *Isosaccharin* bei seinen früheren Verss. aus Traubenzucker, nicht, wie NEF angibt, aus Intvertzucker genommen. — Bei der Wiederholung der früheren Verss. wurde durch fraktionierte Fällung der neutralisierten Lsg. der Ca-Salze und Krystallisationsverss. mit den Einzelfraktionen neben Ca-Isosaccharinat ein neues Ca-Salz eines bisher nicht krystallisiert erhaltenen Lactons isoliert; dieses Salz ist in h. W. ll. und wird aus dieser Lsg. nur langsam durch A. ausgeschieden, kann also kein Metasaccharinat sein. In größerer Menge kann man das Ca-Salz gewinnen durch Fraktionieren des von PELIGOTS Saccharin befreiten Säuresirups mittels Ä.-A. wie beim Milchzucker, Überführung des Auszuges II in das Ca-Salz und Krystallisation des letzteren aus alkoholgesättigter Lsg. — Die Ausbeute an Isosaccharin aus d-Glucose ist immer minimal. — In einem

Schlußwort untersieht der Vf. noch einige Teile der NEFschen Abhandlung einer kritischen Besprechung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 158—67. 8/2. [10/1.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

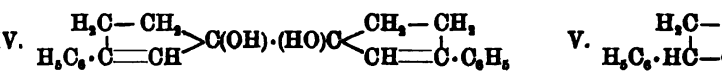
W. Borsche und **W. Menz**, *Studien in der Gruppe des Phenylcyclopentans*. Nach BORSCHE u. FELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1922; C. **1906**. II. 118) läßt sich aus dem *Phenacylacetessigester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, u. analogen Substanzen, die leicht in *Acetophenonaceton* (I.) übergehen können, z. B. dem Acetonylbenzoylessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, durch intramolekulare Wasserabspaltung ein mit dem *„Dehydrophenacylaceton"* von PAAL identisches Keton $C_{11}H_{10}O$ gewinnen, das nunmehr mit Sicherheit als *1-Phenylcyclopenten-(1-)on-(3)* (II.) erkannt worden ist:



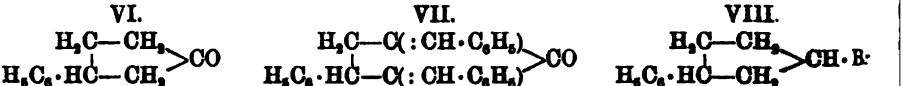
Die Dehydratation wird am besten durch alkal. Mittel (Erwärmen mit verd. NaOH) bewirkt; in saurer Lsg. entstehen zunächst vorwiegend Furanderivate, die aber wie beispielsweise die *Phenuvinsäure* (III.), bei längerer Einw. der Mineralsäure ebenfalls in Abkömmlinge des Cyclopentenons übergehen:

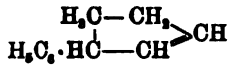


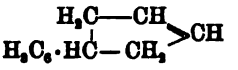
Die Ketogruppe in letzterem ist durch Hydroxylamin oder Hydrazinderivate leicht nachweisbar; die Reduktion der Doppelbindung gelingt dagegen nur unter bestimmten Bedingungen. Mit Zinkstaub + Alkali erhält man das *Pinakon* IV.; mit Na + A. entstehen hauptsächlich dunkle Harze, während die Einw. des Na auf die feuchte äth. Lsg. des Ketons glatt den zugehörigen gesättigten Alkohol (V.)

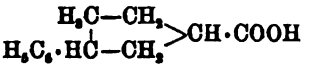


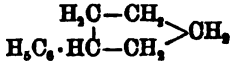
das *1-Phenylcyclopentanol-(3)*, ergibt; dieser läßt sich zum entsprechenden Keton (VI.) oxydieren, dem *1-Phenylcyclopentanon-(3)*, das mit 2 Mol. Benzaldehyd die *Dibensalverb.* VII. liefert, also die Atomgruppierung $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ enthalten muß. Durch Erhitzen mit HBr gewinnt man aus dem Alkohol das *1-Phenyl-3-brom-cyclopentan* (VIII.), aus dem durch HBr-Abspaltung ein *1-Phenylcyclopenten-(2)* (IX.) oder *-(3)* (X.) hervorgeht. Durch Umsetzung der Magnesiumverb. des Bromids mit Kohlensäure erhält man die *1-Phenylcyclopentan-3-carbonsäure* (XI.) und durch Zers mit verd. S. der Stammkohlenstoff der ganzen Reihe, das *Phenylcyclopentan* (XII.). — Das 1-Phenylcyclopenten-(1-)on-(3) reagiert ebenfalls mit Alkylmagnesiumsalzen; über die (nicht isolierten) tertiären Alkohole (XIII.) hinweg kommt man hierbei zu *Phenylcyclopentadienen*. — In diesen KW-stoffen hofften Vff. eine infolge der Nachbarstellung zweier Doppelbindungen ebenso reaktionsfähige Methylengruppe wiederzufinden, wie sie im Cyclopentadien selbst und analogen Verbb. vorhanden ist; da dies jedoch nicht zutraf, nehmen Vff. an, daß bei der Darst. der zweifach ungesättigten KW-stoffe eine Verschiebung der neu gebildeten Doppelbindung zum Phenyl hin stattgefunden hat (XIV. —→ XV.). Hiermit stimmt auch das Verhalten

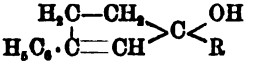


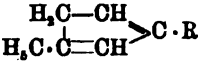
IX. 

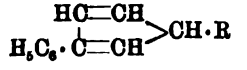
X. 

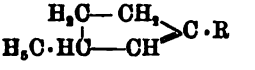
XI. 

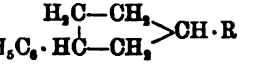
XII. 

XIII. 

XIV. 

XV. 

XVI. 

XVII. 

der in Stellung 3 alkylierten 1-Phenylcyclopentadiene bei der Reduktion überein, die selbst bei Anwendung gelinde wirkender Mittel (Natrium in feuchtem Ä.) direkt zu den gesättigten *3-Alkyl-1-phenylcyclopentanen* (XVII.) führt, während nach den Beobachtungen von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2301; C. **1904**. II. 214), falls KW-stoffe vom Typus XIV. vorlagen, die Addition von H_2 an den Enden der konjugierten Doppelbindungen zu erwarten war, wodurch 3-Alkyl-1-phenylcyclopentene (XVI.) hätten entstehen müssen.

Zur *Darst. des 1-Phenylcyclopenten-(1-)ons-(3)* (II.) *aus Phenacylacetessigester* löst man 70 g des letzteren in 2 l 50° w., 2%ig. NaOH, erhitzt unter Schütteln bis zum Sieden, kocht einige Minuten und kühlt dann rasch ab. Kleinere Mengen der sich ausscheidenden Nadeln lassen sich gut durch Umlösen aus sehr verd. A. reinigen, größere Quantitäten werden im Vakuum (Kp_{10}. ca. 173°) fraktioniert, wobei man etwa 50% der Theorie eines gelblichen, rasch krystallinisch erstarrenden Öles erhält. In den alkal. Mutterlaugen finden sich größere Mengen *β-Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, deren Auftreten sich daraus erklärt, daß ein Teil des Phenacylacetessigesters der „Ketonspaltung" entgangen und der „Säurespaltung" anheimgefallen ist. — 1 g *Phenacylaceton* (*„Acetophenonaceton"*; I.) lieferte bei ¼-stdg. Kochen mit 2%ig. NaOH 0,5 g Phenylcyclopentenon. — Als *Phenuvinsäure* (III.) mehrere Stunden mit konz. HCl gekocht worden war, trieb Wasserdampf aus dem Prod. ein Gemisch von *α-Methyl-α'-phenylfuran* u. Phenylcyclopentenon über, das durch mehrtägiges Behandeln der methylalkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat getrennt wurde. Als der entstandene flockige Nd. mit Ammoniak extrahiert wurde, blieb das Furanderivat (F. 41—42°) zurück, während das Filtrat bei vorsichtigem Ansäuren das weiter unten beschriebene Oxim des Ketons ausfallen ließ. — Das 1-Phenylcyclopen-(1-)on-(3) ist ll. in AA., Chlf., Aceton, Essigester, schwerer in Ä., swl. in CS_2, Bzl., Lg., h. W.; aus letzterem, oder besser aus sehr verd. A., krystallisiert es in dünnen Nadeln, aus Ä. dagegen in großen monoklinen Krystallen; F. 83—84°; langsam flüchtig mit Wasserdampf; im Vakuum unzers. destillierbar; der charakteristische Cumaringeruch des rohen Ketons rührt von einer unbekannten Verunreinigung her. — Im Gegensatz zu aliphatischen α,β-ungesättigten Ketonen ist das Phenylcyclopentenon in konz. H_2SO_4 farblos l. u. wird aus dieser Lsg. selbst nach längerer Zeit durch W. wieder unverändert gefällt; auch in rauchender HCl ist es ll. Hierbei handelt es sich um eine *„Salzbildung"*, wohl ähnlich derjenigen, die STRAUS beim Dibenzalaceton genauer untersucht hat. Ein von der in der farblosen Fl. anzunehmenden Verb. verschiedenes, gefärbtes und gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindliches Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}O \cdot HCl$, erhielten Vff. beim Überleiten von absolut trockenem HCl-Gas über das in dünner Schicht ausgebreitete Keton, ferner in schönerer Form beim Sättigen der trockenen äth. Lsg. mit HCl-Gas. Hellrote, gut ausgebildete Krystalle, die in der geschlossenen Capillare bei 62° sintern u. bei 68—69° zu einer dunkelroten Fl. schm.; bei Luft-

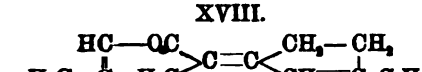
zutritt, beim Erhitzen und bei längerem Liegen im Vakuum geben die Krystalle die S. unter Rückbildung des Ketons wieder ab; momentan erfolgt diese Spaltung in Berührung mit W. oder A. — Pt-Salz, $2C_{11}H_{10}O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$; orangegelbe Nadeln; zers. sich oberhalb 145°. — Au-Salz, $2C_{11}H_{10}O \cdot HAuCl_4$; gelbe, goldglänzende Blättchen, die sich von 120° ab dunkler färben u. bei 130—131° unter Zers. schm. — Durch $^1/_4$-stdg. Kochen einer äth. Lsg. des Ketons mit äth. $HgCl_2$-Lsg. wurde das Doppelsalz $C_{11}H_{10}O \cdot HgCl_2$ in großen, luftbeständigen Krystallen erhalten; vereinigt sich nicht mit HCl; in W. leicht u. farblos l., doch fällt schon nach wenigen Augenblicken das Keton als voluminöser Nd. aus. — Mit wasserfreiem $FeCl_3$ addiert sich das Phenylcyclopentenon in absol. Ä. zu rubinroten, metallisch glänzenden Nadeln, die nur in der Mutterlauge gut haltbar sind und die Zus. $C_{11}H_{10}O \cdot FeCl_3 + (C_2H_5O)_2$ zu besitzen scheinen; W. zerlegt sie momentan unter Rückbildung des Ketons. — *1-Phenylcyclopenten-(1)-on-(3)-oxim*, $C_{11}H_{10} : N \cdot OH$. Nadeln aus verd. A.; F. 146—147°. — *Phenylhydrazon*, $C_{11}H_{10} : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen aus A.; F. 154—155°; swl. in A. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{10} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nädelchen aus verd. A.; färbt sich von 210° ab dunkel, schm. bei 234° unter Zers.; läßt sich direkt aus Phenacylaceton durch mehrtägige Einw. von Semicarbazidchlorhydrat + Natriumacetat auf die verd. alkoh. Lsg. darstellen.

Als Keton mit der Atomgruppierung $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ läßt sich das Phenylcyclopentenon in alkal. Fll. sowohl mit sich selbst als auch mit aromatischen *Aldehyden* unter Wasseraustritt kondensieren. Bewahrt man seine alkoh., mit 1 Tropfen NaOH versetzte Lsg. bei Zimmertemperatur auf, so färbt sie sich braun, dann fast schwarz und scheidet nach einigen Tagen hellgelbe Krystallwarzen ab, die aus dem *3,5-Diphenyl-5-keto-$\Delta^{1(1')3,3'}$-biscyclopentenyliden* (XVIII.) bestehen; dunkelgelbe Nadeln aus Bzl.; F. 195—196°; wl.; die tiefrote, grün fluorescierende Lsg. in kons. H_2SO_4 liefert beim Verdünnen mit W. das Keton in rötlichen Flocken zurück; mit trockenem HCl-Gas vereinigt sich das Diphenyldicyclopentantrienon zu dem Dichlorhydrat $C_{22}H_{20}OCl_2$, einer dunkelroten Substanz, die luftbeständig ist, aber von Wasser momentan wieder zerlegt wird. — *4-Benzal-1-phenylcyclopenten-(1)-on-(3)*, $C_{18}H_{14}O$, mittels Benzaldehyd in A. + einigen Tropfen NaOH dargestellt; hellgelbe Krystallschuppen; F. 186—187°; Kp_{10}. ca. 260°; ll. in Chlf., schwerer in A.; 1 l Ä. nimmt nur etwa 1,5 g auf. — Bei 1-stdg. Überleiten von trockenem HCl-Gas über das fein gepulverte Keton, sowie beim Sättigen seiner eisgekühlten Lsg. in wasserfreiem Chlf. mit der gleichen S. bildet sich das Dichlorhydrat $C_{18}H_{16}OCl_2$ als leuchtend orangerotes Krystallpulver, das rasch erhitzt bei 178° unter Abspaltung des HCl schm. und auch schon von wenig W. zerlegt wird. — Die Kondensation mit Salicylaldehyd zum *4-o-Oxybenzal-1-phenylcyclopenten-(1)-on-(3)*, $C_{18}H_{14}O_2$, erfordert den Zusatz etwas größerer Mengen 10%ig. NaOH; die Verb. fällt aus Methylalkohol in kleinen, grünstichig gelben Prismen mit stark glänzenden Flächen aus; F. 183—184°; löst sich in kons. H_2SO_4 orangerot und bildet mit HCl ein ebenso gefärbtes, leicht zersetzliches Additionsprod. — Für die Rk. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd sind wiederum nur wenige Tropfen Alkali erforderlich; das *4-p-Dimethylaminobenzal-1-phenylcyclopenten-(1)-on-(3)*, $C_{20}H_{19}ON$, krystallisiert aus A. in zinnoberroten, kurzen Prismen vom F. 153—154°; die Lsg. seines Sulfats färbt Seide dunkelorange.

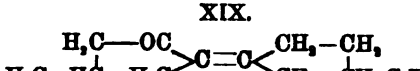
Wird das 1-Phenylcyclopenten-(1)-on-(3) mit Zinkstaub, A. u. Kalilauge 3 Stdn. erwärmt, dann noch unverändertes Ausgangsmaterial mittels Wasserdampf entfernt und der zinkhaltige Rückstand mehrfach mit h. A. extrahiert, so fällt das *Pinakon* $C_{22}H_{22}O_2$ (IV.) aus den Filtraten als gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver aus, das nach wiederholtem Umlösen aus A. bei etwa 235° fl. wird; ll. in Aceton, Essigester, schwerer in AA. — Trägt man dagegen unter gelegentlichem Zufügen von W. in die äth. Lsg. des Ketons II. langsam Natrium ein, so erzielt man etwa

60% der Theorie an *1-Phenylcyclopentanol-(3)* (V.); eigenartig u. angenehm riechende Fl.; Kp_{10}. 155—156°; erstarrt in der Kältemischung gelatinös. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 120° bildet sich das *Acetat* $C_{13}H_{16}O_2$ als dickfl. Öl; Kp_{12}. 154°; riecht angenehm styrolartig. — Mit Phenylisocyanat vereinigt sich der A. zum *1-Phenylcyclopentanol-(3)-phenylurethan*, $C_{18}H_{19}O_2N$, Blättchen aus verd. A.; F. 99—100°. — Durch gelindes Erwärmen der Eg.-Lsg. des Carbinols mit CrO_3 bildet sich innerhalb weniger Minuten das *1-Phenylcyclopentanon-(3)* (VI.), eine mit Dampf flüchtige, schwach aber eigenartig riechende Fl. vom Kp_{10}. 154—155°. — Semicarbazon, $C_{12}H_{15}ON_3$. Blättchen aus verd. A.; F. 181° unter Zers. — Mit Benzaldehyd in alkoh., mit wenigen Tropfen NaOH versetzter Lsg. kondensiert sich das Keton rasch zum *1-Phenyl-2,4-dibenzalcyclopentanon-(3)* (VII.); hellgelbe Blättchen aus A.; F. 181°; wird von trockenem HCl-Gas bei Zimmertemperatur nicht verändert, nimmt aber — ähnlich wie das Dibenzalcyclopentanon (VORLÄNDER, MUMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1476; C. **1903**. I. 1348) — bei —10° im HCl-Strom eine zinnoberrote Farbe an, die beim Erwärmen schnell wieder verschwindet. — Überläßt man die Natriumäthylat enthaltende Lsg. des Ketons VI. sich selbst, so erfolgt innerhalb eines Tages die Kondensation zweier Moleküle zum *1-Phenyl-1'-phenylcyclopentyliden-(3',4-)cyclopentanon-(3)* (XIX.); das von unangegriffenen Phenyl-

XVIII.



XIX.



cyclopentanon durch Dest. mit Wasserdampf befreit wird. Dickfl. Öl vom Kp_{10}. ca. 235°. — Behufs Umwandlung in *1-Phenyl-3-bromcyclopentan* (VIII.) wurde das Carbinol mit rauchender HBr 3 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt; dem Phenylcyclopentan ähnlich riechende Fl.; Kp_{10}. 139—140°. — Erwärmt man eine äth. Lsg. des Bromkörpers mit angeätzten Magnesiumspänen und zerlegt das Prod. unter starker Kühlung mit verd. H_2SO_4, so gewinnt man etwa 70% der Theorie an *Phenylcyclopentan* (XII.); dünnfl. Öl von charakteristischem, angenehm aromatischem Geruch; Kp. 213—215°; D^{17}. 0,958; n_D = 1,5320; Mol.-Refrakt. 47,26, ber. für $C_{11}H_{14}$ 47,35. — Wird das 1-Phenylcyclopentanol-(3) vorsichtig mit $ZnCl_2$ erhitzt, oder dessen Bromid mit alkoh.-wss. Kali 3 Stdn. erwärmt, so erhält man einen KW-stoff $C_{11}H_{12}$, der zwar in seinen physikalischen Konstanten einheitlich erscheint, aber doch wahrscheinlich ein Gemisch von *1-Phenylcyclopenten-(2)* (IX.) mit *1-Phenylcyclopenten-(3)* (X.) darstellt. Das Phenylcyclopenten ist eine leicht bewegliche Fl., die etwas süßlicher und zugleich stärker riecht als der zugehörige gesättigte KW-stoff; Kp. 223—225°; D^{20}. 0,965; n_D = 1,5356; Mol.-Refrakt. 46,53, ber. für $C_{11}H_{12}$ 46,95; entfärbt Bromwasser u. alkal. $KMnO_4$-Lsg. momentan (das gesättigte Phenylcyclopentan verhält sich ebenso). — Zur Bereitung der *1-Phenylcyclopentan-3-carbonsäure* (XI.) leiteten Vff. in eine gut gekühlte äth. Lsg. des Phenylcyclopentylmagnesiumbromids 3 Stdn. trockenes CO_2 ein, zers. dann vorsichtig mit verd. HCl und fällten aus der getrockneten äth. Schicht durch NH_3 das NH_4-Salz der S. in Nadeln. Deren wss. Lsg. wurde durch Ausäthern von öligen Nebenprodd. befreit, dann angesäuert und von neuem ausgeäthert. Ausbeute etwa 70% der Theorie an dickfl., sauer reagierendem Öl, das in der Kältemischung glasig erstarrte. — Das NH_4-Salz zers. sich in wss. Lsg. allmählich unter Trübung (wahrscheinlich Ausscheidung von Phenylcyclopentan) u. liefert mit $AgNO_3$ das Ag-Salz, $C_{12}H_{13}O_2Ag$ als käsigen, lichtbeständigen Nd. — Das Ca-Salz, $C_{24}H_{26}O_4Ca$, krystallisiert aus W. in seidenglänzenden Nadeln.

Mit *Alkylmagnesiumsalzen* ließ sich das 1-Phenylcyclopentenon-(3) ohne Schwierigkeit umsetzen; beim Eintropfen der äth. Ketonlsg. in äth. Methylmagnesium-

jodidlsg. entstand ein hellgelber Nd.; nach 1-stdg. Kochen wurde das Solvens abdest., der gelbbraune Rückstand 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt u. dann nach Zusatz von Ä. unter Eiskühlung mit verd. H_2SO_4 zerlegt. Beim Fraktionieren unter 12 mm Druck ging das *1-Methyl-3-phenylcyclopentadien-(2,4)* (XV.) bei 151° über. Große Krystalle aus Bzl. oder PAe.; F. 62°; läßt sich in einer H-Atmosphäre längere Zeit unzers. aufbewahren, während es an der Luft sich rasch dunkel färbt u. in einigen Stunden verharzt; färbt sich mit trockenem HCl-Gas rotviolett; wird die kirschrote Lsg. in konz. H_2SO_4 schon nach kurzer Zeit in Eiswasser eingetragen, so liefert sie den KW-stoff unzers. zurück; dieser verbindet sich nicht mit Pikrinsäure, gibt aber mit $FeCl_3$ in trockenem Ä. eine krystallinische Fällung, die anfangs violett, später dunkelblau erscheint; mit Benzoldiazoniumsalzen zeigt sich zunächst eine rotbraune Färbung, dann ein schwarzbrauner Nd. — Bei der Reduktion ihrer wasserhaltigen äth. Lsg. mit Na geht Verb. XV. in *1-Methyl-3-phenylcyclopentan* (XVII.) über; Kp. 230—235°; färbt Bromwasser u. sodaalkal. $KMnO_4$ zwar momentan, doch zeigen die physikalischen Konstanten: D^{17}. 0,950, n_D = 1,5276, Mol.-Refr. 51,85, ber. für $C_{12}H_{16}\overline{|}_3$, daß ein gesättigter cyclischer KW-stoff vorliegt. — *1-Äthyl-3-phenylcyclopentadien-(2,4)*, $C_{13}H_{14}$, aus Phenylcyclopentenon u. $C_2H_5 \cdot MgBr$; bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste M., in der Kälte Nadeln; Kp. 170—175°. — Wird von Na + feuchtem Ä. zu *1-Äthyl-3-phenylcyclopentan*, $C_{13}H_{18}$, reduziert; leichtbewegliches Liquidum, das bei etwa 270° sd.; D^{17}. 0,948; n_D = 1,7276; Mol.-Refr. 56,51, ber. 56,55. — Mit Phenylmagnesiumbromid wurde das Phenylcyclopentenon durch 1-stdg. Erwärmen in Ä. zur Rk. gebracht. Auch hier war nicht der erwartete tertiäre Alkohol, sondern direkt der entsprechende ungesättigte KW-stoff, das *1,3-Diphenylcyclopentadien-(2,4)*, $C_{17}H_{14}$, entstanden. Die bei 156° schm. Verb. (gelbliche Nadeln aus A.) ist in den meisten organischen Solvenzien wl., nur in Essigester und Bzl. zl., und zwar mit starker blauer Fluorescenz; mit trockenem HCl färbt sie sich grün, dann rotbraun, u. zerfließt. Die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert intensiv dunkelblau; auf Zusatz von W. wird sie grün u. scheidet dann das unveränderte Keton wieder ab. $FeCl_3$ ruft in der äth. Lsg. einen schwarzbraunen Nd. hervor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 190—210. 8/2. [10/1.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Jul. Obermiller, *Orientierende Einflüsse im Benzolkern.* Die vorliegende Arbeit ist wesentlich polemischer Natur und wendet sich gegen die Kritik, die FLÜRSCHEIM (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 165; C. **1907**. II. 1327) an der früheren Arbeit des Vf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 1; C. **1907**. I. 950) geübt hat. Vf. nimmt übereinstimmend mit FLÜRSCHEIM an, daß jedem Atom ein bestimmter Affinitätsinhalt zukommt, daß jedoch zu einer Bindung nicht von beiden Seiten gleichviel Affinität beigesteuert zu werden braucht. Labile Bindungen entstehen sowohl durch Mangel an Affinität, als auch durch Auseinandergedrängtwerden der Atome infolge von Platzmangel. Vf. steht — im Gegensatz zu der herrschenden Annahme — auf dem Standpunkte, daß den Substitutionen an echten aromatischen Ringen keine Anlagerung vorangeht, und daß nur die mehr oder weniger große Lockerung der Wasserstoffbindungen der Grund für die Reaktionsbegünstigung der entsprechenden Stellungen ist. Echte Orientierungen, d. h. Reaktionsbegünstigungen sind nach Ansicht des Vfs. nur in o- und p-Stellung zu erwarten, während die m-Orientierung aus einer durch sterische Verhältnisse hervorgerufene Reaktionshemmung erklärt wird. Dies versucht Vf. an Beispielen zu beweisen, aus denen hervorgeht, daß auch solche Substituenten, welche scheinbar in m-Stellung orientieren, einen reaktionsbegünstigenden Einfluß in o- u. p-Stellung ausüben, und daß auch solche Substituenten, welche gewöhnlich in o- u. p-Stellung orientieren, unter Umständen m-Orientierung veranlassen können. Zum Schluß stellt Vf. einige sach-

liche Unrichtigkeiten seiner eigenen früheren Arbeit richtig. (Journ. f. prakt. Ch [2] **77**. 65—84. 17/1. München. Chem.-techn. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.

James Frederick Spencer und **Eleanor Marguerite Stokes**, *Die direkte Reaktion zwischen Arylhalogeniden und Magnesium.* Aromatische Halogenderivate reagieren auch ohne Anwendung von Ä. mit Magnesiumpulver beim Erwärmen unter B. von Verbb. des Typus R·Mg·X, welche durch W. unter Wärmeentw. nach der Gleichung $R \cdot Mg \cdot X + H_2O = R \cdot H + Mg(OH) \cdot X$ zers. werden. Bei Jod- und Brombenzol verläuft die Rk. in zwei Richtungen:

$$C_6H_5J + Mg = C_6H_5MgJ; \quad 2C_6H_5J + Mg = (C_6H_5\cdot)_2 + MgJ_2;$$

erhitzt man 40 g *Jodbenzol* mit 9 g Magnesiumpulver 1 Min. lang zum Sieden, so tritt die Rk. ein, bei welcher eine homogene, hellgraue M. gebildet wird; nach dem Zers. mit W. erhält man Ausbeuten von 44% Benzol u. 54% Diphenyl; bei *Brombenzol* beginnt die Rk. erst nach 15 Min. langem Kochen. Aus 15 g *p-Jodtoluol* erhält man durch Einw. von 2 g Mg 87% Toluol; ebenso verhält sich *o-Bromtoluol*. — 15 g *m-Bromanilin* reagieren sehr heftig mit 4 g Mg, wobei eine gelbe M. entsteht, die mit W. unter lebhafter Wärmeentw. 90% Ausbeute an Anilin liefert. — Ähnlich lassen sich Monobromacenaphthen und α-Bromnaphthalin von Brom befreien. Aus *p-Bromphenol* gewinnt man ca. 40—50% Phenol, während Tribromphenol außerordentlich heftig mit dem Magnesiumpulver reagiert. Für Chlorderivate scheint die Rk. nicht allgemein anwendbar zu sein, da unter sechs untersuchten Verbb. nur beim *o-Chloranilin* eine Umsetzung eintrat. Ebenso verhalten sich die einfachen aliphatischen Halogenide völlig indifferent, doch konnte *Monobrombernsteinsäure* zu Bernsteinsäure reduziert werden. Abweichende Resultate wurden bei aromatischen halogensubstituierten SS. und Nitroderivaten erhalten, indem erstere CO_2 abgaben, letztere aber durch die Rk. zwischen abgespaltenem N_2O_4 und Mg völlig zers. wurden.

Die so dargestellten magnesiumorganischen Verbb. lassen sich auch zu Synthesen verwenden. Zerreibt man z. B. Phenylmagnesiumjodid mit etwas Ä. und fester CO_2, so erhält man größere Mengen *Benzoesäure*. Diese Rk. tritt auch ein, wenngleich mit geringerer Ausbeute, wenn man den Ä. fortläßt. Hieraus folgt, daß die *Grignardschen Verbb.* nicht nur als Oxoniumverbb., $(C_2H_5)_2O(MgR)X$ oder $(C_2H_5)_2O(MgX)R$, entstehen, sondern erst durch Addition von Ä. an das Rk.-Prod. des Halogenids u. Mg gebildet werden (vgl. TSCHELINZEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3664; C. **1905**. II. 1719). (Proceedings Chem. Soc. **23**. 302—3. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 68—72. Jan. 1908. BEDFORD College. Chem. Lab.) FRANZ.

Luigi Mascarelli, *Einige Bemerkungen über die Gleichgewichte in ternären Systemen. (Über die Additionsprodukte zwischen aromatischen Nitroderivaten und Sublimat.* (Cf. Gaz. chim. ital. **37**. I. 125; C. **1907**. II. 392.) Damals erlaubte die Erstarrungskurve nicht, die quantitative Zus. der Additionsprodd. zu bestimmen. Es handelt sich um die Verbb. von *Mercurichlorid* mit *p-Nitrotoluol*, *p-Nitroanisol* u. *α-Nitronaphthalin*. Nach der Methode des Vfs. (cf. S. 585) wird dem binären System ein dritter Körper zugefügt, um die Erstarrungskurve herabzudrücken, als solcher wird das *Urethan* gewählt.

Die kryoskopischen Resultate wurden hauptsächlich graphisch mitgeteilt. p-Nitrotoluol gibt mit $HgCl_2$ eine Verb., die sich schon gegen 108° spaltet. Die binären Systeme Urethan-Sublimat und Urethan-p-Nitrotoluol sind normal: zwei Kurvenäste, die sich im eutektischen Punkt treffen; es treten also keine neuen Verbb. auf. Die kryoskopische Kurve eines ternären Systems, bei dem das Urethan in konstanter Menge anwesend ist, zeigt ein Maximum bei gleichen Molekeln der

anderen Komponenten. Die Verb. hat also die Zus.: 1 $HgCl_2$-1 p-Nitrotoluol. Die Gleichgewichtsverhältnisse werden an der Hand eines Roozeboomschen Dreieckdiagrammes auseinandergesetzt. Analog wird bei $HgCl_2$ + α-Nitronaphthalin verfahren u. gefunden, daß die Verb. die obige Zus. hat. Ähnliches gilt für das System: $HgCl_2$-p-Nitroanisol. Durch Zufügen eines dritten, indifferenten Körpers als Lösungsmittel lassen sich also die Formeln von instabilen Additionsprodukten sicher finden. Die Zus. der Doppelverbb. von Quecksilberchlorid mit aromatischen Nitrokörpern ist dieselbe wie die der entsprechenden Jodide. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 29—39. 5/1. Bologna. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

L. Bouveault, *Über die Darstellung und Reinigung des Chloranils und Hydrochloranils.* Ausgehend von dem rohen Chloranil des Handels, löst man dieses in rauchender HNO_3, versetzt die orangegelbe Lsg. mit einer gewissen Menge von fein pulverisiertem $KClO_3$ und gießt die M. in viel Wasser. Man sammelt den rein gelben, undeutlich krystallinischen Nd., wäscht ihn aus und unterwirft ihn der Wasserdampfdest., wobei zuerst etwas Dichlorchinon übergeht, und sodann Trichlorchinon langsam überzudestillieren beginnt. Man läßt nunmehr erkalten, löst den aus Chloranil u. Trichlorchinon bestehenden Destillationsrückstand in Eg. und sättigt die Lsg. mit HCl-Gas, um das Trichlorchinon in Hydrochloranil zu überführen. Man überläßt das Ganze einige Tage sich selbst, gießt es in W., sammelt den Nd. und wäscht ihn aus. Will man Chloranil erhalten, so behandelt man das aus Chloranil und Hydrochloranil bestehende Prod. mit h. kons. HNO_3, gießt die M. in W., wäscht den Nd., trocknet ihn auf dem Wasserbade und krystallisiert ihn aus Toluol um. Soll Hydrochloranil dargestellt werden, so behandelt man das Gemisch von Chloranil und Hydrochloranil in der Hitze vorsichtig mit $SnCl_2$ und HCl, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Vorzuziehen ist jedoch, zuerst Chloranil darzustellen und dieses dann mit der berechneten Menge $SnCl_2$ zu reduzieren. Man trägt das Reduktionsprod. in viel W. ein, wäscht, trocknet und krystallisiert aus sd. Eg. um. Beim Erkalten scheidet sich eine Molekularverb. von Hydrochloranil und Eg. in weißen Nadeln ab, die an der Luft in ein weißes Pulver von reinem Hydrochloranil übergeht. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 142—44. Jan.)
Düsterbehn.

A. Conduché, *Beitrag zur Kenntnis der Oxyharnstoffe und Carbamidoxime.* (Forts. von S. 352.) Darst. der Nitroderivate des Benzalcarbamidoxims. Kons. HNO_3 löst unterhalb 35° bis zu 10% seines Gewichts an Benzalcarbamidoxim unverändert auf, während oberhalb 40° eine Zers. in NH_4NO_3 und Benzonitril erfolgt. Die gleiche Zers. erleidet die k. bereitete Lsg. bei längerer Aufbewahrung. Bei —10° löst sich das Benzalcarbamidoxim in kons. H_2SO_4 ebenfalls ohne Zers. auf; oberhalb 20° setzt eine lebhafte Rk. unter B. von Ammoniumsulfat, α-Benzaldoxim u. anderen in Ä. l. Prodd. ein. Läßt man in eine —15° k. Lsg. von 50 g Benzalcarbamidoxim in 1000 ccm kons. H_2SO_4 innerhalb 2 Stunden eine Lsg. von 25 g rauchender HNO_3 in 100 g kons. H_2SO_4 eintropfen, so erhält man ein Gemisch von o-, m- und p-Nitrobenzalcarbamidoxim, in dem das m-Nitroderivat vorherrscht. Einfacher erhält man diese Nitroderivate aus Oxyharnstoff und den entsprechenden Nitrobenzaldehyden. — *o-Nitrobenzalcarbamidoxim*, $C_8H_7O_4N_3$, gelbe Nadeln, zersetzt sich bei 146—147°, wl. in Ä., Bzl., Eg. (zu 2%) und k. A., sl. in h. A. — *m-Nitrobenzalcarbamidoxim*, gelbe Krystalle, zers. sich bei 180°, wl. in Ä., Bzl. und sd. A., etwas leichter in Eg. und sd. Pyridin. — *p-Nitrobenzalcarbamidoxim*, Blättchen, zers. sich bei 160°, swl. in allen organischen Lösungsmitteln, etwas leichter indessen als das m-Nitroderivat. Durch wss. Kalilauge werden diese Nitroderivate sofort in Kaliumcyanat u. das entsprechende Nitrobenzaldoxim zers.

Einw. von Oxyharnstoff auf einige andere Aldehyde als Benzaldehyd. Die aliphatischen Aldehyde reagieren, mit Ausnahme von solchen mit hohem Mol.-Gew., wie Önanthol, mit Oxyharnstoff nicht, ebensowenig die Ketone, mit Ausnahme von Aceton, dagegen bilden die aromatischen Aldehyde und das Furfurol dem Benzalcarbamidoxim völlig analoge Prodd. — *Anisalcarbamidoxim*, $C_9H_{10}O_3N_2$, aus 68 g Anisaldehyd, 62 g Kaliumcyanat, 53 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 ccm HNO_3 in Ggw. von 400 ccm W., geruchlose, weiße Nadeln aus A., Bzl. oder sd. W., massive Prismen aus A. + Bzl., F. 133° unter beginnender Zers., l. in Eg., unl. in W. und Ä., wl. in Bzl., etwas mehr in k. A.; 100 ccm alkoh. Lsg. enthalten in der Siedehitze 39 g, bei 13° 2,4 g. Zerfällt beim Erhitzen auf 135—140° in Anissäurenitril, *α-Anisaldoxim* und Cyansäure, bezw. deren Zersetzungsprodd., bei der Einw. von wss. HCl in Anissäurenitril, NH_4Cl und CO_2, bei der Einw. von alkoh. HCl in NH_4Cl, CO_2 und das Chlorhydrat des *Anissäureamids*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2 \cdot HCl$, weiße, bei gewöhnlicher Temperatur beständige Nadeln, zers. sich bei 130° in HCl und Anissäureamid, ll. in W. und A., unl. in Äther. Aluminiumamalgam reduziert das Anisalcarbamidoxim zu *Anisylharnstoff*, $C_9H_{12}O_3N_2$, F. 160°, alkoh. Kalilauge u. Barytwasser zerlegen es in α-Anisaldoxim und Kalium-, bezw. Bariumcyanat.

Cinnamalcarbamidoxim, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus 84 g Hydroxylaminchlorhydrat, 100 g Kaliumcyanat, 100 g Zimtaldehyd und 15 g HNO_3 in Ggw. von 600 g W., weiße Nadeln aus A., zers. sich bei 154—155°, schwerer l., als die vorhergehende Verb.; 100 ccm alkoh. Lsg. enthalten in der Siedehitze 22 g, bei 13° 1,4 g. Verhält sich den Reagenzien gegenüber wie die vorhergehenden Verbb., jedoch zeigen die Reaktionsprodd. große Neigung zum Verharzen, so daß es nicht gelang, aus dem Einwirkungsprod. des Al-Amalgams eine krystallinische Verb. zu isolieren. Durch wss. HCl wird das Cinnamalcarbamidoxim in NH_4Cl und *Zimtsäurenitril*, F. 20,5°, Kp_{12-13}. 134—136°, durch alkoh. HCl in NH_4Cl u. das Chlorhydrat des *Zimtsäureamids*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CONH_2 \cdot HCl$, Krystalle aus A. + Ä., zers. sich bei 123 bis 125°, ll. in W. u. A., gespalten. Zimtsäureamid, C_9H_9ON, durch Erhitzen des Chlorhydrats auf 170°, Nadeln aus Bzl., F. 144°. Wss. und alkoh. Kalilauge rufen Zers. in *α-Zimtaldoxim*, F. 63—64°, und KCNO hervor.

Salicylalcarbamidoxim, $C_8H_8O_3N_2$, aus Hydroxylaminchlorhydrat, Kaliumcyanat, Salicylaldehyd und HNO_3, weiße Nadeln, zers. sich bei 102—105°, ebenso in Ggw. hochsd. Lösungsmittel, l. unterhalb 35° in konz. HNO_3 ohne Zers. Bei der Darst. der Carbamidoxime können an Stelle der freien Aldehyde auch deren Disulfitverbb. verwendet werden. Durch wss. HCl wird das Salicylalcarbamidoxim erst bei 50°, durch alkoh. HCl bei gewöhnlicher Temperatur, aber weniger glatt in Salicylsäurenitril und NH_4Cl zerlegt. Al-Amalgam reduziert den Körper zu *Salicylharnstoff*, $C_8H_{10}O_3N_2$, F. 174°, wss. Kalilauge bewirkt in äquimolekularer Menge bei niedriger Temperatur B. von *Salicylaldoxim*, Prismen aus Bzl. + PAe., F. etwa 55°, und einem *Indoxazol*, $C_7H_5ON = C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} > N$, farblose, bewegliche, selbst in einem Kältegemisch aus CO_2 und Aceton nicht erstarrende Fl., Kp_{11}. 86—87°, Kp_{15}. 90 bis 92°, Kp_{35}. ca. 100°, D^{15}_4. 1,1750, $n_D^{15} = 1{,}567$, färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv violett, wird durch überschüssige Kalilauge in Salicylsäurenitril verwandelt. Alkoh. Kalilauge liefert bei niedriger Temperatur langsam K_2CO_3, $KHCO_3$, NH_3, Salicylsäurenitril und ein *Salicylsäurepolynitril*, gelbe Krystallmasse, F. gegen 300°, fast unl. in A., Ä. und Aceton, l. in konz. H_2SO_4, etwas l. in sd. Pinen.

Önantholcarbamidoxim, $C_8H_{16}O_2N_2$, geruchlose Krystalle aus Xylol, F. 85—86°, l. in A., Ä. u. Bzl., unl. in W. — *Furfurolcarbamidoxim*, $C_6H_6O_3N_2$, F. 144—145° unter Zers., l. in A., Bzl., Toluol und sd. W. — *Piperonalcarbamidoxim*, $C_9H_8O_4N_2$, Prismen aus A., zers. sich bei 156—157°, wl. in k. A. — *Vanillincarbamidoxim*,

$C_9H_{10}O_4N_2$, massive Prismen aus sd. A., F. 133—134° unter Zers. — *Cuminalcarbamidoxim*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$. Prismen aus A., F. 121—122°, ll. in Chlf. — *p-Tolualcarbamidoxim*, $C_9H_{10}O_2N_2$, Prismen aus A., F. 142—143° unter Zers.

Dimethylketoncarbamidoxim, $C_4H_8O_2N_2 = (CH_3)_2\overline{C{\cdot}O{\cdot}N}{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. B. Man läßt eine eiskalte Lsg. von 41 g KCNO in 80 ccm W. in eine solche von 35 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm W. bei einer —10° nicht übersteigenden Temperatur eintropfen, setzt etwa 30 g Aceton hinzu u. verdampft das W. im Vakuum; massive Prismen aus Bzl., F. 118—119°, l. in W. (bei 16—17° 6,2 g in 100 ccm), A. (ca. 10%), Aceton und h. Bzl., wl. in Ä., etwas leichter in Essigester, fast unl. in k. Bzl., färbt sich mit $FeCl_3$ nicht. Wss. HCl spaltet das Dimethylketoncarbamidoxim in Aceton und das Chlorhydrat des *Oxyharnstoffs*, $CO_2H_4N_2{\cdot}HCl$. Letzteres färbt sich im Gegensatz zu den Angaben von FRANCESCONI und PARROZZANI in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ nicht, läßt sich in Ggw. von Phenolphthalein titrieren, reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte augenblicklich, zers. sich auf dem Wasserbade allmählich unter Entw. weißer Dämpfe in einen FEHLINGsche Lsg. nicht mehr reduzierenden, in der Hitze einen kräftigen Ammoniakgeruch entwickelnden, festen Körper. Beim Erhitzen mit Aceton regeneriert dieses Chlorhydrat das Dimethylketoncarbamidoxim; überhaupt läßt sich dieses Salz nach vorausgegangener Neutralisation mittels KOH mit Vorteil zur Darst. der Carbamidoxime aus den betreffenden Aldehyden verwenden. Durch Al-Amalgam wird das Dimethylketoncarbamidoxim zu *Isopropylharnstoff*, F. 154°, reduziert, durch wss. und alkoh. Kalilauge in KCNO und Acetoxim zerlegt. Durch Erhitzen einer Lsg. des Dimethylketoncarbamidoxims mit Benzaldehyd wird das Aceton langsam durch Benzaldehyd unter B. von Benzalcarbamidoxim verdrängt.

Darst. des a. Diphenyloxyharnstoffs, Oxyurethans und Isuretins und ihre Einw. auf die Aldehyde. 1. Einw. des a. Diphenyloxyharnstoffs auf die Aldehyde und Ketone. Als Ausgangsmaterial zur Darst. des *a. Diphenyloxyharnstoffs* dient das *Diphenylcarbaminchlorid*, $ClCON(C_6H_5)_2$, welches man leicht aus 2 Mol. Diphenylamin und 1 Mol. $COCl_2$ in Ggw. von Toluol erhält. Man mischt äquimolekulare Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und K_2CO_3 miteinander, übergießt das fein pulverisierte Gemisch mit der äth. Lsg. der äquimolekularen Menge des Diphenylcarbaminchlorids, setzt einige ccm W. hinzu u. schüttelt $^1/_2$ Stunde lang; Ausbeute 50%. Wasserfreie Nadeln aus Bzl., $C_{13}H_{12}O_2N_2$, zers. sich bei 135°, l. in A. und sd. W., fast unl. in k. W., wl. in Ä., indifferent gegen FEHLINGsche Lsg., erzeugt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine intensiv blaue, auf Zusatz von HCl wieder verschwindende Färbung; massive, schwach rosa gefärbte Prismen, $C_{13}H_{12}O_2N_2 + 2H_2O$, aus Essigester, zers. sich bei 100°, um sodann wieder zu erstarren und sich bei 130° von neuem zu zers., verwittern rasch an der Luft, werden im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei. Aus der Mutterlauge schieden sich langsam rosafarbene Prismen eines Tetraphenyloxybiurets, $[(C_6H_5)_2NCO]_2NOH$, oder eines Diphenylcarbamidodiphenyloxyharnstoffs, $(C_6H_5)_2NC(OH) : NOCON(C_6H_5)_2$, zers. sich bei 160°, unl. in W., wl. in Ä., leichter in A., wl. in k. Eg., leichter in h. Eg., ab. Mit Aceton, Benz-, Zimt- und Anisaldehyd reagiert der Diphenyloxyharnstoff selbst in Ggw. einiger Tropfen Piperidin nicht. Aus Benzaldehyd krystallisiert er mit 2 Mol., aus Anisaldehyd mit 1,5 Mol. Krystallwasser, Prismen, die bei 85 bis 90° sintern und sich bei 116—118° zers. Trägt man Diphenyloxyharnstoff in frisch dargestellten, auf —15° abgekühlten Acetaldehyd ein, so erfolgt zunächst Lsg., darauf Abscheidung eines im Überschuß des Aldehyds unl. *Additionsprod.* $C_{13}H_{12}O_2N_2{\cdot}CHO{\cdot}CH_3$, Pulver, zers. sich bei 129—130°, zerfällt in Ggw. von W., A., Eg., sd. Bzl. und sd. Ä., ebenso beim Erhitzen im Vakuum auf 50° in seine Komponenten. Löst man den Diphenyloxyharnstoff bei gewöhnlicher Temperatur

in dem Acetaldehyd und läßt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten, so erhält man ein Gemisch des eben erwähnten Additionsprod. mit einer zweiten Additionsverb., $C_{16}H_{16}O_2N_2$, Prismen, zers. sich bei 152°, wl. in k. A., leichter in h. A., wird durch $FeCl_3$ schwach gefärbt, ist beständiger als das erstere Additionsprod., zers. sich aber beim Erhitzen mit den üblichen Lösungsmitteln, insbesondere mit A. Wie der Oxyharnstoff vom Zersetzungspunkt 140° bildet auch der a. Diphenyloxyharnstoff bei der Einw. von Na-Äthylat in absol.-alkoh. Lsg. ein Na-Salz, $C_{13}H_{11}O_2N_2Na + H_2O$, l. in W., ist gleichermaßen indifferent gegen k. HCl u. wird durch sd. kons. HCl in Diphenylaminchlorhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat und CO_2 zerlegt. Hieraus dürfte zu folgern sein, daß diese beiden Oxyharnstoffe die Konstitution $NH_2 \cdot C(OH) : NOH$, bezw. $(C_6H_5)_2N \cdot C(OH) : NOH$ besitzen.

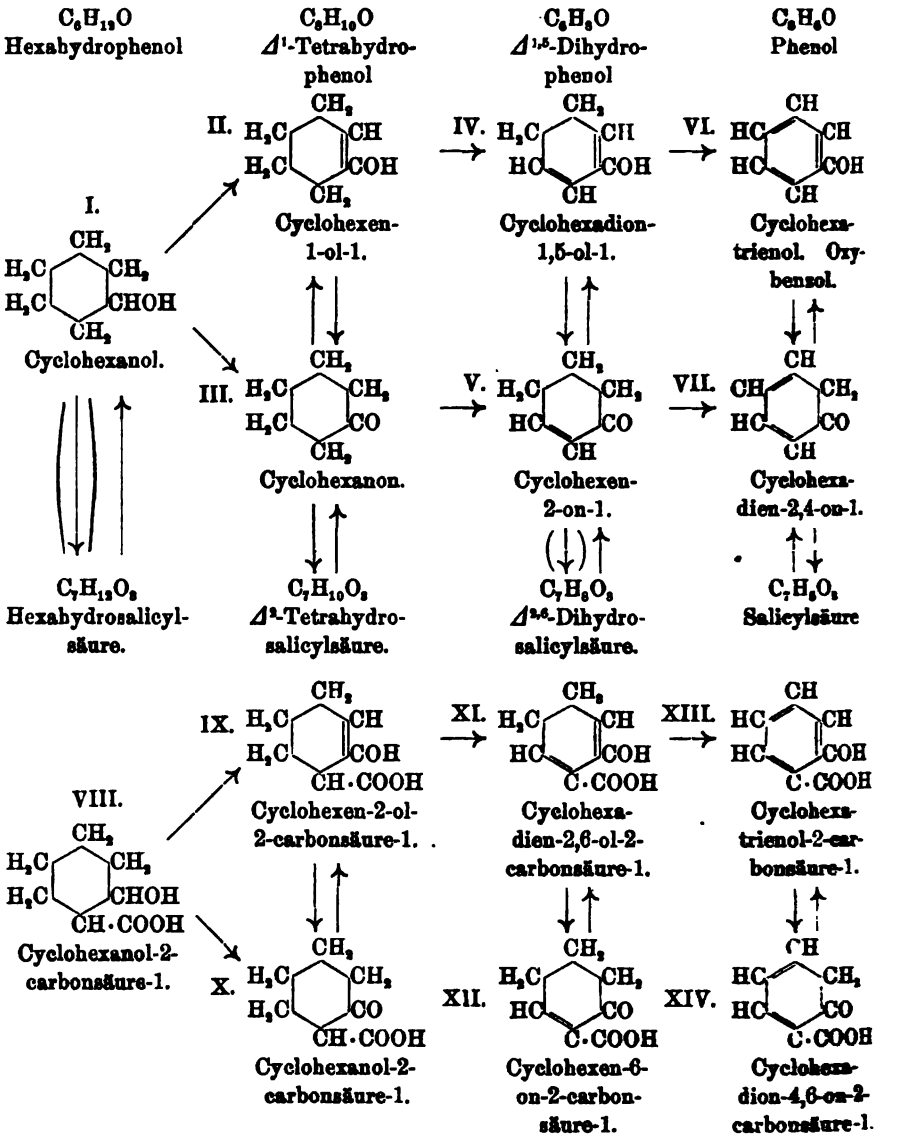
2. Einw. von Oxyurethan und Isuretin auf die Aldehyde. Das nach den Angaben von JONES dargestellte *Oxyurethan*, $C_3H_7O_3N$, reagiert mit Benz-, Zimt- und Anisaldehyd weder in äth. oder wss. Lsg., noch in Ggw. von Piperidin, dagegen färbt es sich mit $FeCl_3$ blau und bildet leicht ein Na-Salz, so daß ihm die analoge Konstitution $C_2H_5O \cdot C(OH) : NOH$ zukommen dürfte. — Eine aus je 10 g Hydroxylaminchlorhydrat u. KCN in Ggw. von 200 g W. bei einer unterhalb 0° liegenden Temperatur erhaltene *Isuretinlsg.* scheidet auf Zusatz von 10 g Benzaldehyd *Phenylglykolsäureamidoxim*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(: NOH) \cdot NH_2$, F. 163 bis 164°, ab. Aus dem Umstand, daß die Kondensation des Isuretins mit den Aldehyden mit Hilfe des C und nicht des hydroxylierten N erfolgt, scheint hervorzugehen, daß das Isuretin die Konstitution $CH(: NOH) \cdot NH_2$ und nicht $CH(: NH) \cdot NHOH$ besitzt. (Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 5—90. Jan.) DÜSTERBEHN.

A. Conduché, *Molekularrefraktionen einiger Carbamidoxime*. Vf. hat die Mol.-Refr. von 6 Carbamidoximen in Eg.-Lsg. studiert, nachdem er sich zuvor davon überzeugt hatte, daß das Lösungsmittel keinen Einfluß auf das Resultat ausübt. Unter den gleichen Bedingungen wurde darauf die Mol.-Refr. der korrespondierenden Aldehyde bestimmt u. hierbei festgestellt, daß, wie vorauszusehen war, zwischen den beiden Zahlenreihen eine ziemlich konstante Differenz besteht. Die Resultate waren folgende: Mol.-Refr. des *Acetoncarbamidoxims* 28,90, des *Acetons* 15,85, Differenz: 13,05. Mol.-Refr. des *Benzalcarbamidoxims* 46,13, des *Benzaldehyds* 32,00, Differenz: 14,13. Mol.-Refr. des *Anisalcarbamidoxims* 53,87, des *Anisaldehyds* 40,64, Differenz: 13,23. Mol.-Refr. des *Vanillincarbamidoxims* 56,89, des *Vanillins* 43,01, Differenz: 13,88. Mol.-Refr. des *Piperonalcarbamidoxims* 53,77, des *Piperonals* 40,00, Differenz: 13,77. Mol.-Refr. des *Furfurolcarbamidoxims* 39,56, des *Furfurols* 26,49, Differenz: 13,07. (Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 91—95. Januar.) DÜSTERBEHN.

K. Kling, *Über den p-Tolylacetaldehyd und seine Derivate*. Der durch Dest. von tolylessigsaurem Ba mit Ba-Formiat gewonnene *p-Tolylacetaldehyd*, $C_9H_{10}O$, ist ein weißer, schwer krystallisierender (Nadeln) Körper, der bei ca. 40° erweicht und unscharf innerhalb einiger Grade schm.; Kp_{760}. 221—222°; Kp_{17}. 109°; sll. in Ä., sl. in Chlf. und A., zwl. in Bzl. und Lg., fast unl. in W. Geschmolzen und erwärmt besitzt er scharfen Aldehydgeruch, in starker Verdünnung einen angenehmen, fliederähnlichen Geruch. Er oxydiert sich beim Stehen an der Luft langsam zu p-Tolylessigsäure und gibt mit Na-Bisulfit das in W. swl. Salz der entsprechenden Oxysulfosäure. — *Oxim*, $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$; Prismen (aus Ä.), F. 126—126,5°; ll. in Ä., Chlf., sl. in Bzl. und Lg., fast unl. in W. — *Thiosemicarbason*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$; rhombische Schuppen (aus 50%ig. A.), ll. in Chlf., Aceton, h. A., wl. in k. A., Ä. u. Bzl., fast unl. in W. — Ag-Salz des Thiosemicarbasons, $C_{10}H_{12}N_3SAg$, weißer, käsiger Nd. — Zur weiteren Charakterisierung wurde der Aldehyd, bezw. p-Tolylessigsäure der

elektrolytischen Reduktion nach C. METTLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1745; C. **1905**. I. 1637) unterworfen. Der so erhaltene *p-Tolyläthylalkohol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, zeigt den Kp. 244—245°. Der von CIESIELSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 274; C. **1907**. I. 1793) angegebene Kp. 220—221° läßt auf ein Gemisch von primärem und sekundärem Alkohol schließen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 448—53. Mai 1907. Lemberg. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

Arthur Kötz, *Übergänge von hydroaromatischen zu aromatischen Verbindungen.* (Erste Abhandlung.) *Über Phenol und Salicylsäure aus Hydrobenzolderivaten* von **A. Kötz** und **C. Götz**. Eine Umwandlung von hydroaromatischen in aroma-



tische Körper findet entweder durch intramolekulare Umlagerung (z. B. Triketohexamethylen zu Trioxybenzol oder Phloroglucin) oder durch Dehydrogenisierung statt. Vorliegende Unters. beschäftigt sich damit, den stufenweisen Übergang von einwertigen Alkoholen, Monoketonen, Oxycarbonsäuren und Ketocarbonsäuren der Cyclohexanreihe zu Phenolen und Phenolcarbonsäuren (Salicylsäuren) zu studieren. Die Dehydrogenisierung wurde durch Chlor und Brom bewirkt. Der Zusammenhang der einzelnen Verbb. geht aus obenstehender Zusammenstellung hervor.

Experimenteller Teil. I. Über Phenol. *Cyclohexanon* (III.) aus Cyclohexanol (I.). Cyclohexanol wird mit W. und $CaCO_3$ versetzt und die zur B. von 2 Mol. Halogenwasserstoff nötige Menge Chlor oder Brom zugefügt. Bei Anwendung der doppelten Menge Brom entsteht *Brom-2-cyclohexanon-1*, C_6H_9OBr. Letzteres wird auch erhalten, wenn man in 30 g Cyclohexanon mit 15 g fein gepulvertem Marmor und 20 g W. durch einen CO_2-Strom 48 g Brom gasförmig einleitet. Helle, stark lichtbrechende Fl., Kp_{14}. 89—90°. Spaltet beim Stehen an der Luft HBr ab. — *Cyclohexen-2-on-1*, C_6H_8O (V.). Aus 30 g Bromhexanon beim kurzen Kochen mit 150 ccm Ä. und 45 g Anilin. Leichtflüssiges Öl, Kp_{14}. 63°. — *Semicarbason*, $C_7H_{11}ON_3$. Prismen, F. 161°. Löst man 3 g Hexenon in 7 g CS_2 u. versetzt vorsichtig mit 5 g Brom in CS_2, so entsteht der sehr unbeständige *Dibrom-2,3-cyclohexanon*, das leicht unter HBr-Abspaltung in *Phenol* (VII., VI.) übergeht.

II. Über Salicylsäure. *Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1* (X.) wurde nach den Angaben von Kötz und Michels (Liebigs Ann. **350**. 210; C. **1907**. I. 249) dargestellt, aber das Reaktionsgemisch vor dem Zerlegen mit H_2SO_4 2 Tage kühl stehen gelassen. Dieser Ester liefert beim Einleiten von Chlor unter Eiskühlung (bis die zuerst braune Fl. sich wieder entfärbt hat) *Chlor-1-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{13}O_3Cl$. Ölige Fl., Kp_{13}. 138—139°. Ebenso entsteht aus 30 g Cyclohexanoncarbonsäureester mit 30 g Brom unter Eiskühlung *Brom-1-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1*, $C_9H_{13}O_3Br$. Hellgelbes Öl, Kp_{13}. 144°. Dieser Ester liefert bei der Dest. bei gewöhnlichem Druck *Cyclohexadien-2,6-ol-2-carbonsäureäthylester-1* (*$\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäureäthylester*), $C_9H_{12}O_3$ (IX.), Kp. 185—190°, Kp_{13}. 104—105°. Erhitzt man 10 g dieses Esters mit 20 ccm 40%ig. Natronlauge unter Rühren auf 150—160°, so entsteht die freie *Cyclohexadien-2,6-ol-2-carbonsäure-1* (*$\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäure*), $C_7H_8O_3$ (IX.). Weiße Blättchen aus W., F. 128°. Sublimiert in Nadeln. Löst man 5 g des Esters in 10 g CS_2 und versetzt unter Eiskühlung mit 2 Atomen Brom in CS_2, so entsteht wahrscheinlich zunächst *Dibrom-1,6-cyclohexen-2-ol-2-carbonsäureäthylester* (*Dibrom-1,6-Δ^3-tetrahydrosalicylsäureester*, der aber sofort unter HBr-Abspaltung in *Brom-1-cyclohexadien-2,5-ol-2-carbonsäureäthylester* (*Brom-1-$\Delta^{2,5}$-dihydrosalicylsäureester*), $C_9H_{11}O_3Br$, übergeht. Gelbe Fl., Kp. 155° (im Vakuum). Destilliert man diesen Ester unter gewöhnlichem Druck, so spaltet er HBr ab und liefert *Salicylsäureester*. Läßt man auf den vorher beschriebenen Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 vier oder mehr Atome Brom einwirken, so erhält man direkt *Brom-3-salicylsäure*, $C_7H_5O_3Br$. Nadeln, F. 184°. Sublimiert. (Liebigs Ann. **358**. 183—204. 28/12. [19/9.] 1907. Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) Posner.

G. Schultz und **E. Ichenhaeuser**, *Über einige Disazofarbstoffe aus Phenol und Kresolen*. Die Vff. stellen die bisher wenig bekannten einfachsten Farbstoffe aus diazotiertem Benzidin und einfachen Phenolen dar.

1. Disazofarbstoffe aus Benzidin und Phenolen. Es wurden 18 g Benzidin in 30 g W. und 50 g kons. Salzsäure (D. 1,19) h. gel., mit 100 g Eis und 100 g W. versetzt und bei 0° mit 15 g Natriumnitrit in 150 ccm W. diazotiert. Diese Lsg. wurde bei niederer Temperatur in eine Lsg. von 19,6 g Phenol (oder 21,6 g Kresol

= $^3/_{10}$ Mol.) und 32 g NaOH gegeben. *Bensidindisazophenol*, $C_{24}H_{18}O_2N_4$ = OH·C_6H_4·N=N·C_6H_4—C_6H_4·N=N·C_6H_4·OH. Schwarzer Nd., swl. in allen bekannten Lösungsmitteln, l. in Alkalien. Na-Salz, $C_{24}H_{16}O_2N_4Na_2$. Braunrotes, krystallinisches Pulver. Wird durch W. gespaltet. Liefert mit den meisten Metallsalzen mißfarbene Ndd. Rotviolett löslich in konz. H_2SO_4. — *Bensidindisazo-o-kresol*, $C_{26}H_{22}O_2N_4$ = $(OH)^4(CH_3)^3C_6H_3$·N=N·C_6H_4—C_6H_4·N=N·$C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4$. Das Na-Salz ist ein krystallinisches, rotbraunes Pulver, sll. in W., durch viel W. gespaltet, all. in A., swl. in Bzl. — *Bensidindisazo-m-kresol*, $C_{26}H_{22}O_2N_4$. Na-Verb. Braunes, krystallinisches Pulver, swl. in W. Die freie Disazoverb. ist ein schwarzbraunes Pulver. — *Bensidindisazo-p-kresol*, $C_{26}H_{22}O_2N_4$. Braune Verb., die in wss. Natronlauge unl. ist, l. in alkoh. Natronlauge mit tiefroter Farbe. CO_2 fällt die freie Verb. als unl. orangegelbe Substanz. Hat vielleicht chinoide Struktur.

2. Farbstoffe aus Tolidin. 21 g Tolidin werden in 300 ccm W. und 50 g konz. Salzsäure gelöst, unter starker Kühlung mit 100 ccm W. verrührt und mit 15 g $NaNO_2$ in 150 g W. diazotiert. Die Lsg. wird mit alkal. Phenollsg. kombiniert. *Tolidindisazophenol*, $C_{26}H_{22}O_2N_4$ = OH·C_6H_4·N=N·(CH_3)·C_6H_3—C_6H_3·(CH_3)·N=N·C_6H_4·OH. Na-Verb. Rotbraunes, krystallinisches Pulver, das mit W. dissoziiert, l. in Natronlauge mit tiefroter Farbe. Mit HCl fällt die freie Verb. grün. L. in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe. Mit W. schwarz gefällt. Die Tolidindisazokresole verhalten sich in bezug auf Löslichkeit den Benzidinverbb. analog.

3. Äther der Bensidindisazophenole. 12 g Farbstoff, 5 g Bromäthyl, 5 g 34%ige Natronlauge und 100 g W. + A. (1 : 2) werden unter Druck auf 100° erhitzt (12 Stdn.). Der Diäthyläther scheidet sich ab, während der Monoäthyläther aus der Lauge mit CO_2 gefällt wird. *Bensidindisazophenolmonoäthyläther*, $C_2H_5OC_6H_4$·N=N·C_6H_4·C_6H_4·N=N·C_6H_4OH. Blättchen, l. in alkoh. NaOH. — *Bensidindisazophenoldiäthyläther*, $C_{28}H_{26}O_2N_4$ = $C_2H_5OC_6H_4$·N=N·C_6H_4·C_6H_4·N=N·$C_6H_4OC_2H_5$. Rotgelbe Nadeln aus Toluol, unl. in W., A. und Alkali. — *Bensidindisazo-o-kresolmonoäthyläther.* Krystalle aus alkoh. Natronlauge. — *Bensidindisazo-o-kresoldiäthyläther*, $C_{30}H_{30}O_2N_4$ = $(C_2H_5O)(CH_3)C_6H_3$·N=N·C_6H_4·C_6H_4·N=N·$C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5)$. Schwarzbraune Krystalle aus Anilin und Toluol. — *Bensidindisazo-m-kresoldiäthyläther*, $C_{30}H_{30}O_2N_4$. Gelbrote Nadeln aus Toluol, F. unscharf über 200° unter Zers. — *Bensidindisazo-o-kresoldibenzyläther*, $C_{42}H_{34}O_2N_4$ = $(C_6H_5·CH_2O)(CH_3)C_6H_3N$=N—$C_6H_4$·$C_6H_4$—N=N$C_6H_3(CH_3)(OCH_2·C_6H_5)$. Gelbrote Blättchen aus Solventnaphtha. F. 243°, swl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. — *Bensidindisazo-m-kresoldibenzyläther*, $C_{40}H_{40}O_2N_4$ = $(C_6H_5·CH_2O)(CH_3)C_6H_3$N=N·$C_6H_4$·$C_6H_4$·N=N$C_6H_3(CH_3)(OCH_2·C_6H_5)$. Rote Blättchen. Eine Einführung von Sulfogruppen in die Benzyläther gelang nicht, doch wurden die entsprechenden Sulfosäuren indirekt erhalten.

Wenn man 50 g Phenol in 50 g konz. H_2SO_4 einträgt und etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, entstehen o- und p-Phenolsulfosäure, die durch fraktionierte Krystallisation der K-Salze getrennt werden. Zuerst krystallisiert das Salz der p-Säure. Vorwiegend entsteht unter diesen Bedingungen *o-Phenolsulfosäure.* Durch Diazotierung von 82 g Metanilsäure in 500 ccm W. + 75 g Salzsäure mit 38 g Natriumnitrit in 250 ccm W. entsteht *m-Phenolsulfosäure.* Nach vorstehender Vorschrift für die o-Säure, nur bei 2-stdg. Erwärmen, entsteht vorwiegend *p-Phenolsulfosäure*, die sich auch durch Eintragen von Salol in konz. H_2SO_4 bequem darstellen läßt. — *Benzyläther der p-Phenolsulfosäure*, $C_6H_5·CH_2·O·C_6H_4·SO_3H$ Aus äquimolekularen Mengen p-Phenolsulfosäure, Benzylchlorid und NaOH in alkoh. oder wss. Lsg. Weiße Blättchen aus W. — Na-Salz, $C_{13}H_{11}O_4SNa$. Weiße Blättchen aus W. — *Anilinazo-p-phenolsulfosäure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2S$ = C_6H_5·NH—N=C_6H_3(=O)^2 $(SO_3H)^5$. 5 g Anilin in 15 g konz. Salzsäure und 50 g W. werden mit 5 g Nitrit in 15 ccm W. diazotiert und in eine konz. Lsg. von 12 g p-phenolsulfosaurem

Natrium und 8 g Soda eingegossen. Olivgrüne Krystalle aus W. oder A., l. in W. mit brauner Farbe, die bei Zusatz von Alkali oder NH_3 rot wird. — *Benzidindisazo-o-phenolsulfosäure*, $(OH)^4(SO_3H)^5C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(OH)^4(SO_3H)^5$. 18,4 g Benzidin werden in 300 ccm W. u. 50 g konz. Salzsäure gel. u. mit 15 g Nitrit in 150 g Eiswasser diazotiert. Dann wird mit einer Lsg. von 60 g phenolsulfosaurem Natrium und 30 g Soda in 300 ccm W. kombiniert. — Na-Salz. Rotbraunes, krystallin. Pulver, swl. in W. — *Benzidindisazo-m-phenolsulfosäure*, $(OH)^4(SO_3H)^6C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(OH)^4(SO_3H)^6$. Na-Salz. Feurigrotes Pulver, ll. in W. und A. — *Benzidindisazo-p-phenolsulfosäure*, $(OH)^4(SO_3H)^5C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(OH)^4(SO_3H)^5$. Na-Salz. Braunes Pulver, swl. in W. Alle drei Körper zeigen geringes Färbevermögen. — *Tolidindisazo-o-phenolsulfosäure*, $(OH)(SO_3H)C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot (CH_3)C_6H_3{-}C_6H_3(CH_3) \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(OH)(SO_3H)$. Na-Salz. Rotbraunes, krystallinisches Pulver, rotbraun l. in W., tiefrot in Natronlauge. — *Tolidindisazo-p-phenolsulfosäure*, $(OH)(SO_3H)C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot (CH_3)C_6H_3{-}C_6H_3(CH_3) \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(OH)(SO_3H)$. Verhält sich wie das entsprechende Benzidinderivat.

Anilinazo-p-phenolsulfosäurebenzyläther, $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(OC_7H_7)^3(SO_3H)^5$. Aus 30 g Anilinazo-p-phenolsulfosäure und 4 g NaOH in A. beim Kochen mit 13 g Benzylchlorid. Hellgelbe, umkrystallisierbare Verb. — Na-Salz, $C_{19}H_{15}O_4N_2SNa$. Orangegelbe Nadeln, ll. in W. Blei- und Barytsalz swl. in k. W. — *Benzidindisazo-o-phenolsulfosäurebenzyläther*, $(C_7H_7O)^4(SO_3H)^5 \cdot C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4{-}C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(OC_7H_7)^4(SO_3H)^5$. 30 g Benzidindisazo-o-phenolsulfosäure werden in 200 ccm A. + 100 ccm W. mit 4 g NaOH und 13 g Benzylchlorid erhitzt. — Na-Salz, $C_{38}H_{28}O_8N_4S_2Na_2$. Braunes Pulver, ll. in W., wl. in A. Ba-Salz swl. — *Benzidindisazo-m-phenolsulfosäurebenzyläther*, $(C_7H_7O)^4(SO_3H)^6C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(OC_7H_7)^4(SO_3H)^6$. Na-Salz, $C_{38}H_{28}O_8S_2N_4Na_2$. Orangegelbes Pulver, rotbraun l. in h. W. — *Benzidindisazo-p-phenolsulfosäurebenzyläther*, $(C_7H_7O)^3(SO_3H)^5C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_2(OC_7H_7)^3(SO_3H)^5$. Na-Salz. Gelbbraunes Pulver, l. in W. Ca-Salz wl. Alle drei Benzyläther sind nur schwache Farbstoffe. — *Tolidindisazo-o-phenolsulfosäurebenzyläther*, $(C_7H_7O)^4(SO_3H)^5C_6H_3 \cdot N{=}N(CH_3)C_6H_3 \cdot C_6H_3(CH_3)N{=}NC_6H_2(OC_7H_7)^4(SO_3H)^5$. Na-Salz, $C_{40}H_{32}O_6S_2Na_2$. Bordeauxrotes Pulver, schwachrot l. in W. — *Tolidindisazo-p-phenolsulfosäurebenzyläther*, $(C_7H_7O)^3(SO_3H)^5C_6H_2N{=}N \cdot (CH_3)C_6H_3{-}C_6H_3(CH_3) \cdot N{=}NC_6H_2(OC_7H_7)^3(SO_3H)^5$. Na-Salz. Feurigrotes Pulver, wl. in W. und A. Blei- und Kalksalz swl. Sehr schwache Farbstoffe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 100—24. 17/1. 1908. [21/8. 1907.] München. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

Arthur G. Green u. **Percy E. King**, *Zur Konstitution der Phenol- und Hydrochinonphthaleinsalze. Ein Beitrag zur Farbentheorie in der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe.* (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 4—10. 15/1. 1908. [28/10. 1907.] — C. **1907**. II. 1695.) SCHMIDT.

L. Bourdier, *Über das Verbenalin, ein neues Glucosid aus dem offizinellen Eisenkraut (Verbena officinalis L.).* Nachdem Vf. nach dem biochemischen Verf. von BOURQUELOT die Ggw. eines Glucosids in den verschiedenen Organen der Verbena festgestellt hatte, isolierte er dasselbe aus den Blüten der Pflanze wie folgt: 5 kg getrocknete Blüten kocht man 20 Min. lang mit 10 l 90%ig. A. am Rückflußkühler in Ggw. von etwas $CaCO_3$ aus, zerkleinert die Droge nach dem Erkalten, wiederholt das Auskochen mit 10 l 90%ig. A. ½ Stunde lang, engt die vereinigten alkoh. Auszüge im Vakuum in Ggw. von etwas $CaCO_3$ zu einem weichen Extrakt ein und behandelt dasselbe fünfmal mit je 500 ccm wasserhaltigem, sd. Essigester. Man destilliert die vereinigten Auszüge zur Trockene, nimmt den Rückstand in 500 ccm k. W. wieder auf, filtriert und schüttelt das Filtrat so lange mit

Ä. aus, bis sich dieser nicht mehr färbt. Die wss. Fl. dampft man im Vakuum zu einem weichen Extrakt ein, extrahiert dieses dreimal mit je 100 ccm sd., wasserfreiem Essigester und krystallisiert das sich abscheidende Glucosid zuerst zweimal aus 5 Tln. 95%ig. A. und darauf einmal aus 90 Tln. wasserfreiem Essigester um. Ausbeute an Rohglucosid: 5 g pro kg Droge.

Farb- und geruchlose, wasserfreie, stark bitter schmeckende Nadeln aus Essigester, A., Aceton oder W., F. 181,5° (korr.), l. bei 18° in 4,735 g W., 87,1 g absol. A., 19,98 g 90%ig. A., 24,096 g Holzgeist, 240,96 g wasserfreiem Essigester, 69,63 g mit W. gesättigtem Essigester, 109,64 g Aceton, in ca. 80 g sd., wasserfreiem Essigester, unl. in Ä. und Chlf., $[\alpha]_D = -180° 32'$ (0,3050 g gel. in 15 ccm W.), reduziert FEHLINGsche Lsg. energisch (1 g Verbenalin = 0,8749 g Glucose), ebenso ammoniakalische Silberlsg. Durch Emulsin wird das Verbenalin bei 32—33°, ohne daß sich das Reduktionsvermögen ändert, in d-Glucose u. einen hellgelben, amorphen Körper gespalten.

Beim Erhitzen verkohlt das Verbenalin. Durch konz. H_2SO_4 wird es schwarzbraun gefärbt, ebenso beim Erhitzen seiner salzsauren Lsg. mit etwas $KClO_3$. Die wss. Lsg. des Glucosids wird weder durch neutrales, noch durch basisches Bleiacetat gefällt. Das Verbenalin besitzt wahrscheinlich eine Aldehydgruppe im Mol.; es bildet mit Phenylhydrazin eine rote, aus mkr. Sphärokrystallen bestehende Verb., mit Hydroxylamin eine krystallinische, in W. unl. Verb., welche sich bei 155° zers., ohne zu schm., reagiert dagegen anscheinend mit Na-Disulfit u. Semicarbazid nicht. $^1/_{500}$-n. u. $^1/_{200}$-n. Barytwasser ruft keine Isomerisierung des Glucosids hervor. Wie Emulsin bewirkt auch 2- u. 5%ig. H_2SO_4 Hydrolyse des Verbenalins, doch tritt in letzteren Falle eine geringe Erhöhung des Reduktionsvermögens ein. In keinem Falle ist jedoch die Hydrolyse eine vollständige, da nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{28}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{11}H_{16}O_5$$

eine 1%ig. Verbenalinlsg. nach der Hydrolyse eine Ablenkung von +29′ zeigen müßte, während die Hydrolyse durch 2%ig. H_2SO_4 eine solche von +11′, durch 5%ig. H_2SO_4 eine solche von +22′, durch Emulsin eine solche von +15′ hervorruft.

Die Zus. des Verbenalins entspricht der Formel $C_{17}H_{28}O_{10}$. Sein zweites *Spaltungsprod.*, $C_{11}H_{16}O_5$, ist ein amorpher, hellgelber Körper, swl. in k. W., l. in absol. A. und Ä., ll. in verd. Natronlauge. Der Körper besitzt wahrscheinlich Phenolcharakter; seine wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt u. rötet Lackmus selbst nach längerer Behandlung mit $CaCO_3$. FEHLINGsche Lsg. wird durch ihn stark reduziert; mit Phenylhydrazin bildet er eine braungelbe, krystallinische Verb., reagiert dagegen mit Hydroxylamin, Semicarbazid u. Na-Disulfit anscheinend nicht. — Das Verbenalin ist nicht giftig. — Beim Trocknen des Pflanze verschwindet ein Teil des Glucosids. — Neben dem Verbenalin enthält die Pflanze auch Invertin und Emulsin. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 49—57. 16/1. 101—12. 1/2. Paris. École sup. de Pharm. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Luigi Francesconi und **Guido Cusmano**, *Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Santonin.* Behufs Aufklärung der Konstitution des Santonins haben Vff. auf dasselbe freies Hydroxylamin wirken lassen. Dabei entstehen, da das Santonin ein ungesättigtes, alicyclisches Keton und Lacton ist und je nach den gewählten Versuchsbedingungen die Carbonyl-, die Lactongruppe oder die Doppelbindung in Rk. tritt, bezw. gleichzeitig einwirken, verschiedene, meist labile und schwer voneinander trennbare Verbb.

Experimenteller Teil. I. Einwirkung von Hydroxylamin in wässeriger, alkalischer Lösung. Santoninoxim und Santoninhydroxyaminoxim-α. Zu einer wss. Lsg. von 26,93 g Natriumsantoninat (entsprechend

n unter Erhitzen auf dem Wasserbade eine Lsg. von Hydr-
dem Chlorhydrat durch die berechnete Menge KOH) und
hinzu. Nach 60 Stunden filtriert man, läßt langsam ver-
einzelnen Fraktionen über H_2SO_4, kocht mit Ä. und erhält
Gaz. chim. ital. **19**. 367) bereits erhaltene *Verb.* $C_{15}H_{22}O_4N_2$,
n bezeichnet, anscheinend dimetrische Krystalle, bei lang-
)—230° sich zers., l. in Essigester, fast ganz unl. in Ä, wl.
alicarbonaten, l. in Alkalien, sll. in verd. HCl; die neutrale
HLINGsche Lsg. sofort in der Wärme. b) *Santoninoxim*,

von freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer
minoxim-α und Hydroxylaminoxim-β. Oxim. Zu
von 24,6 g Santonin fügt man eine ebensolche Lsg. von freiem
3 g Chlorhydrat mit der entsprechenden Menge Natrium-
ngt nach 48 Stunden auf 30—40 ccm ein, erhitzt auf dem
Lösungsmittel, behandelt den Rückstand und krystallisiert
oninoxim, b) *Hydroxylaminoxim-α* u. c) ein isomeres *Hydr-*
$C_{15}H_{22}O_4N_2$, monokline Prismen (aus W. oder A.), bei
W. oder A. leichter l. als das Isomere, unl. in Na_2CO_3,
he Lsg. in der Wärme sogleich reduzierend. — Schließlich
er denselben Bedingungen wie unter II. bei Einw. von
ydroxylamin aus 4 Mol. Chlorhydrat die *Verb.* $C_{15}H_{27}O_6N_3$,
oninhydroxylammoniumhydroxylaminoxim, farblose, kleine
veränderud und gegen 230° sich rasch zers., völlig l. in
ch mit $FeCl_3$ und gibt beim Kochen Hydroxylaminoxim-β.
ebst freiem Hydroxylamin überhaupt leicht aus dem Am-
n, z. B. auch aus Lsgg. in verd. HCl durch Alkalischmachen
on aus k. Na_2CO_3-Lsgg. etc. (Atti R. Accad. dei Lincei,
19/1. Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

. **L. Marchlewski**, *Zur Chemie des Chlorophylls.* (Anzeiger
07. 616—31. — C. **1907**. II. 1418.) BLOCH.

r, *Untersuchungen über Chlorophyll. V. Über Rhodophyllin*
r u. **Adolf Pfannenstiel** (IV. Mitteil. WILLSTÄTTER, MIEG,
. **1907**. II. 1079.) Bei vorsichtiger Verseifung des Chloro-
sich (unreine) Alkalisalze isolieren, die mit chlorophyllgrüner
en den Angaben der Literatur) ohne Fluorescenz in W. l.
zugrunde liegenden sauren, bisher noch nicht krystallisiert
beim Ansäuern in Ä. Zur Reinigung werden die Chloro-
atriumphosphat (als Alkali) extrahiert und dann aus der
atriumphosphat (als Säure) wieder in Ä. übergeführt; sie
sche von reinem MgO. Die Behauptung, daß Chlorophyll-
mplexer Bindung u. als wesentlichen Bestandteil enthalten,
Unters. *krystallisierter Abbauprodd. des Chlorophylls*, die
lkalien entstehen. *Chlorophyllin* (entgegen TSWETT, Ber.
8, Fußnote; Biochem. Ztschr. **5**. 9, Fußnote; C. **1907**. I.
Vff. die Bezeichnung des Verseifungsprod. des Chlorophylls
ch TIMIRIAZEW für berechtigt) wird beim Erhitzen mit
adtemperatur stark fluorescierend, verwandelt sich damit
ierbare Verb., deren Lsgg. prächtig blau sind u. intensiv
200° entsteht ein Umwandlungsprod. von tiefroter Farbe.

Alle diese Derivate sind Mg-Verbb. und stets Gemische von einander nahestehenden und ähnlich gefärbten Substanzen, deren Trennung durch Verschiedenheit ihrer sauren und basischen Eigenschaften ermöglicht ist. Unter den roten Derivaten zeignet sich eines, das gewöhnlich Hauptprod. der Rk. mit KOH ist, durch Krystallisationsvermögen u. Löslichkeitsverhältnisse aus. Die Vff. schlagen für die Mg-haltigen Prodd. der alkal. Hydrolyse von Chlorophyll Bezeichnungen mit der Endung „phyllin" vor und nennen (entsprechend Chlorophyllin für das grüne Verseifungsprod.) die rote Verb. *Rhodophyllin*, die zwischen beiden stehende blaue Substanz *Glaukophyllin*. Erhitzt man reines Rhodophyllin mit KOH unter Zusatz von FeO, so läßt sich das Mg vollständig durch Zn verdrängen. Alle Mg-Verbb. sind sehr empfindlich gegen SS., beständiger sind die Derivate der Schwermetalle (vgl. WILLSTÄTTER, MIEG, LIEBIGS Ann. **350**. 45; C. **1907**. I. 273); man kann darum leicht die Schwermetalle in die Komplexe einführen, während die synthetische B. der Mg-Verbb. noch nicht gelungen ist. Rhodophyllin gibt 7,1% Asche von reinem MgO; es zeigt keine basischen Eigenschaften; schon schwache SS. nehmen das Mg in der Kälte leicht heraus, die rasche Zers. durch Eg. ist eine besonders charakteristische Rk.; dagegen zeigt es ausgesprochenen Säurecharakter. Auch die Salze des Rhodophyllins, namentlich die Alkalisalze, krystallisieren.

Ein u. dasselbe Rhodophyllin haben die Vff. aus dem Chlorophyll von Kryptogamen (Chlorophyceae, Musci, Filicinae, Equisetinae) u. von Phanerogamen (Monokotylae: Gramineae, Dikotylae: Urticaceae, Saxifraginae) erhalten; auch im Chlorophyllin aus Coniferen und Phaeophyceen wurde Mg nachgewiesen. Damit ist der Nachweis erbracht, daß das Magnesium ein wesentlicher Bestandteil des Chlorophylls aller Pflanzenklassen ist, und mit dem Rhodophyllin ist für den weiteren Abbau des Chlorophylls eine von der Natur des Ausgangsmaterials unabhängige, sichere Grundlage gegeben. — Rhodophyllin aus Grünalgen, Laubmoos, Farnkraut, Schachtelhalmen, Gras, Platanen und Brennessel ergab bei der Analyse in befriedigender Übereinstimmung ein Atomverhältnis von a) rohes Prod.: 1 Mg : 32,66 C : 35,07 H : 4,05 N : 3,67 O; b) umkrystallisierte Substanz: 1 Mg : 32,54 C : 33,98 H : 4,13 N u. 3,86 O. In Zusammenhalt mit den Analysen seiner Salze, sowie des Mg-freien Rhodophyllinderivates (Alloporphyrin, N_4O_4 : 33,38 C : 36,61 H) ergibt sich als (noch nicht endgültig genaue) Formel: $C_{32}H_{34}O_4N_4Mg$; in zweiter Linie sind $C_{33}H_{36}O_4N_4Mg$, $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg$ oder $C_{34}H_{36}O_4N_4Mg$ in Betracht zu ziehen. Für umkrystallisiertes Rhodophyllin ergibt sich eine ähnliche Zus. b, wie von nur im Vakuum getrocknetem Präparat a nach der Formel mit 1 Mol. Krystalläther, $C_{37}H_{44}O_5N_4Mg$. Die empirische Formel des Rhodophyllins rückt es in nahe Beziehung zum Hämatin. Von den beiden von ZALESKI (Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 11; C. **1904**. II. 1572) angeführten Formulierungen:

I.	Hämin, $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$,	Hämatin, $C_{34}H_{33}O_5N_4Fe$,
II.	Hämin, $C_{34}H_{34}O_4N_4FeCl$,	Hämatin, $C_{34}H_{34}O_4N_4Fe$

scheint den Vff. entgegen KÜSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2021; C. **1907**. II 70) die zweite besser dem veröffentlichten Zahlenmaterial zu genügen. Die 34 C-Atome sind aber kaum sicherer als die 33 des Rhodophyllins, und es ist trotz des Unterschiedes in der Formulierung wohl möglich, daß *Hämatin* und *Rhodophyllin dasselbe Kohlenstoffgerüst enthalten*. Die Hämatinanalysen von KÜSTER (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 415; C. **1904**. I. 678) stimmen nicht minder gut für $C_{33}H_{32}O_5N_4Fe$ und die von krystallisiertem *Hämin* hinlänglich für $C_{33}H_{33}O_4N_4FeCl$; auch bei den Porphyrinen sind die Unterschiede zwischen den von C_{33} u. C_{34} geforderten Werten unbeträchtlich. — Die Einw. von SS. auf Rhodophyllin (Abspaltung von Mg) führt zu einem wl., gut krystallisierenden roten Derivat, das in die Gruppe der Porphyrine gehört, in der Zus. mit Mesoporphyrin übereinstimmt, von diesem indes

ist und daher von den Vff. *Alloporphyrin* genannt wird. Das
in Alloporphyrin sein, worin 2H-Atome, wahrscheinlich am
sind und das Metallatom in komplexer Bindung mit basischen
s vereinigt ist. Diese Annahme erklärte die Farbenerschei-
ophyll- und in der Hämingruppe, welche durch den Eintritt
rerden.

er Teil. I. Das Ausgangsmaterial: Chlorophyllin.
scheidet sich aus den alkoh. Ausgängen der gemahlenen
der Verseifung mit methylalkoh. KOH aus; das Ende der Ver-
daran, daß eine Probe beim Durchschütteln mit W. und Ä.
bte Ätherschicht absetzt; aus der Mutterlauge läßt sich eine
Verb. mit Ä. ausfällen; sehr feuchte oder gänzlich wasserfreie
wenigsten K-Salz; es ist ein blauschwarzes, hygroskopisches
A., sll. in W. mit tiefgrün brillanter Farbe ohne Fluorescenz;
n Kochsalz gefällt. Zur Gewinnung von Rhodophyllin scheidet
s äth. Blätterauszügen mit konz. methylalkoh. KOH ab. Die
ophylls mit Ä. erfordert einige Tage; das Verseifungsprod.
ınd wird durch mehr Lauge sirupös abgeschieden; nach dem
zur weiteren Verarbeitung mit methylalkoh. KOH gelöst und
durch Erwärmen auf dem Wasserbad u. Lufteinblasen befreit.
von rohem Chlorophyllin in großem Maßstabe eignen sich die
a-, Mg-Salze etc. In den Eigenschaften dieser Metallverbb. —
— differieren die Extrakte verschiedener Pflanzen u. die ver-
r nämlichen Pflanze. Das *Chlorophyllinnatrium*, aus der äth.
fällt oder durch Abdampfen isoliert, ist unl. in W., wl. in
ndig l. in Ä. und W. — *Chlorophyllincalcium* ist wie die Mg-
l. als das Na-Salz.

lin. Da konz. alkoh. KOH bei 200° aus Jenaer Einschluß-
len viel ZnO herauslöst u. so ein Zn-haltiges Chlorophyllderivat
rophyllderivate nehmen sehr leicht mineralische Bestandteile
dann weder durch Umkrystallisieren, noch durch Überführen
erhalten —, so haben die Vff. bei Verss. in kleinem Maßstabe
einem vertikal stehenden Einschlußrohr erhitzt; bei der Ver-
Maßstabe erhitzten sie das Gemisch von Chlorophyllin mit
.OH in einem Silbertiegel im PFUNGSTschen Autoklaven erst
00°; bei Zusatz von W. werden die K-Salze der Mg-Verbb. aus-
scheidet sich mit A. + Ä. das K-Salz des Rhodophyllins ab,
ler daneben gebildeten Mg-Verbb. — diese werden später be-
in Lsg. gehen. Das Rhodophyllin wird durch Na_2HPO_4 in
und viel Ä. aus dem K-Salz freigemacht und durch Schütteln
ar verd. NH_3 u. Wiederfreimachen mit NaH_2PO_4 in Ggw. von
. gereinigt. Einzelheiten siehe Original.

ystallisiert (nach STEINMETZ) leicht in glänzenden, im Habitus
ihnlichen, monoklinen (?) Prismen von starker Lichtabsorption
en Blättchen, häufig, besonders beim Verdunsten von verd. Lsgg.
grenzten linsen- u. spindelähnlichen Ausbildungen; dünne Blätt-
lk. hellgrün, bei zunehmender Dicke olivgrün, rötlichbraun u.
n der Aufsicht stahlblau bis rötlichblau; die Krystalle enthalten
n im Exsiccator Gewichtsverlust, geben erst nach wochenlangem
rerden hygroskopisch, sehr hygroskopisch nach dem Trocknen bei
att bläulichdunkelrot u. wird beim Trocknen braunrot. Rhodophyl-
u. verkohlt bei höherer Temperatur unter Entw. von tabakähnlich

riechenden Dämpfen; mit wasserfreiem Ä. geht ein kleiner Teil des Pulvers vorübergehend in Lsg., der andere Teil verwandelt sich rasch in glitzernde, rhombenförmige Blättchen, die bei der Trocknung eine geringere Gewichtsabnahme zeigen als die übrigen Präparate; aus wasserhaltigem Ä. krystallisiert es in einzelausgebildeten Prismen mit bläulicher Oberflächenfarbe, aus alkoholhaltigem Ä. in derben, schief abgeschnittenen Prismen; es ist ll. in h. absol. A. (2 g in 500 ccm) mit dunkel kirschroter Farbe u. Glanz, l. in Ä. mit blaustichigroter, kirschsaftähnlicher Farbe und blutroter Fluorescenz, unl. in W., verd. man die Lsg. in A. auf einmal mit viel W., so entsteht eine wenig haltbare, kolloidale Lsg., die verd. grün, konzentrierter u. beim Versetzen mit etwas Ä. rot ist, aber nicht fluoresciert, und woraus Rhodophyllin leicht aussalzbar ist; es ist ll. in Aceton, swl. in Holzgeist, wl. in Essigester, unl. in Bzl., PAe., Lg. u. CS_2, all. in Pyridin unter Salzbildung (Krystallrosetten, mit Ä. ausfällbar). Nach dem Trocknen im Vakuum bei 105° ist es unl. in Ä., swl. in wasserhaltigem Ä., wl. in A., nun mit roter Farbe. Säuren zers. es unter Austritt von Mg in Alloporphyrin, z. B. äth. HCl in äth. Lsg. sofort, wss. HCl von 12—2% mehr oder weniger rasch, Eg. einige Augenblicke nach der Lsg. (mit dunkelroter Farbe), Oxalsäure unter B. von Magnesiumoxalat; mit kons. H_2SO_4 gibt es eine blautingierende, dunkelrote Lsg., aus der äth. Lsg. wird es durch sehr verd. NH_3 und durch 0,01%ige NaOH vollständig extrahiert mit roter Farbe und Fluorescenz, bei stärkerer Verdünnung läßt es sich wieder ausäthern, auch von starker Pyridinlsg. und von kons. Na_2HPO_4-Lsg. wird es völlig extrahiert; die Krystalle gehen beim Schütteln mit 0,1%ig. NaOH in Lsg. Die Lsgg. der Alkalisalze werden selbst in größter Verdünnung von den Erdalkali-, Erd- und Schwermetallsalzen vollständig gefällt, meist rot, das Eisensalz braun. — Bei der Analyse beobachtet man, wie bei den Derivaten des Blutfarbstoffes, mitunter Differenzen in der Zus. gleichartig vorbereiteter Präparate.

Salze des Rhodophyllins. $K_2 \cdot C_{32}H_{32}O_4N_4Mg$; schwere, flimmernde Prismen (besonders korrodierte Prismen) u. Nädelchen oder Stäbchen von blauer Oberflächenfarbe, nehmen an der Luft H_2O auf und erleiden eine Umwandlung; unl. in absol. A.; wird l. (blaustichig rot) mit wenig W.; l. in viel W. bläulichrot, die Lsg. erleidet hydrolytische Dissoziation. — Na-Salz; Büschel feiner Nädelchen (aus A.). — Cs-Salz; rote, mkr. Prismen, zerfließen nach dem Verdunsten des A. und krystallisieren dann aufs neue. — $Mg_2 \cdot C_{32}H_{32}O_4N_4 + 2H_2O$; mkr. mattrote, samtglänzende Prismen mit bläulichem Schimmer, unl. in W. u. A.

III. Alloporphyrin, $C_{32}H_{36}O_4N_4$; graublaue, seidenschimmernde Blättchen, bräunlichrote Nädelchen oder dunkelstahlblaue, im durchfallenden Licht olivbraune, rhombische (?) Blättchen; entsteht in amorpher, $Fe(OH)_3$ ähnlicher, in A. u. Essigsäure leichter l. Form mit verd. S. bei Ausschluß von Ä.; löst sich, krystallisiert, nicht in Ä., kann in äth. Lsg. gebracht werden durch Aufnehmen mit starker HCl, Überschichten mit Ä. u. Verd., oder durch Lösen in alkoh. KOH, Verd. mit W. u. Ansäuern bei Ggw. von Ä. Aus letzterer Lsg. entstehen nebeneinander Nadeln (mit braunrotem Pulver) und vierseitige, oft an den Winkeln abgestumpfte Blättchen (mit bordeauxfarbenem Pulver); unl. in h. A., Chlf., Bzl., Eg. etc.; all. in Pyridin mit roter Farbe; geht aus der äth. Lsg. spurenweise in 5%ige, vollständig in 8%ige HCl; ist, krystallisiert, unl. in 10%iger HCl; die Suspension in A. gibt mit wenig alkoh. HCl eine blaustichig rote, schwach fluorescierende Lsg. Die blaurote Lsg. in kons. HCl wird wie die Lsg. des Mesoporphyrins beim Erwärmen mit H_2O_2 grün, beim Verdünnen mit W. fallen grüne Flocken aus, die sich in Nadeln verwandeln; mit überschüssiger H_2O_2 wird die Fl. gelb, dann farblos. Die Suspension in A. löst sich auch auf Zusatz von alkoh. KOH mit roter, gelbstichiger Farbe. — K-Salz; Prismen mit blauem Oberflächenglanz, unl. in absol. A., l. auf Zusatz von W. — Na-Salz, mit verd. wss. NaOH dargestellt; flimmernde Krystallchen aus der

$C_{32}H_{36}O_4N_4 \cdot 2HCl$; Nädelchen; seideflimmernde Blättchen (aus n säurereicheres Salz von blauerem Ton. — Alloporphyrin gibt ihydrid, worin es ll. ist, *Alloporphyrinanhydrid*, $C_{32}H_{34}O_3N_4$, ien: Nädelchen aus kons. Lsg., rhombische, $KMnO_4$-farbene Lsg., beide Formen lassen sich ineinander überführen; schm. 300°; sll. in k. Chlf. u. Aceton mit roter Farbe, ll. in h. Bzl., l. in k. A.; h. A. wirkt anscheinend verändernd; sll. in alkoh. sg. spurweise in 5%ige, fast vollständig in 8%ige HCl; über nmernde Prismen, unl. in A.) in Ä. gebracht, schon reichlich uantitativ in 6%ig. HCl.

Bildung einer Zinkverbindung aus Chlorophyll. Entkt bei der Darstellung von Rhodophyllin in Einschlußröhren rotem Faden, ein ähnliches Produkt beim Erhitzen von Rhodo-OH unter Zusatz von ZnO. Beiderseits zugespitzte, gelbstichig ra der Zus. $C_{70}H_{76}O_5N_8Zn$; ist, auskrystallisiert, unl. in h. Ä., die äth. Lsg. (über das Salz) ist ähnlich gefärbt wie die des esciert aber schwach; reagierte in einer Form nicht mit sehr nderen wohl unter Abscheidung eines flimmernden NH_4-Salzes; itan in die indifferente über. Eg. zers. die Verb. nicht, auch alsäure geht das Mg nicht heraus; l. in alkoh. KOH mit blauhne Fluorescenz; die Lsg. gibt mit wenig W. ein rotes, krynit viel W. eine braungelbe Lsg.

sspektra. WILLSTÄTTER beschreibt die Absorptionsspektra A., in alkal. Lsg. in A., von Alloporphyrin in Ä. u. mit KOH, orhydrat in A., von Alloporphyrin mit HCl-Überschuß; von *hydrat* in A. und von Hämatoporphyrin mit überschüss. HCl. 05—66. 28/12. [2/10.] 1907. Zürich. Chem. Lab. des schweiz.

BLOCH.

Georg Prause, *Über die Aufspaltung des Imidazolringes bei* Im Anschluß an die früher mitgeteilten Arbeiten (Journ. f.); **75**. 88; C. **1906**. II. 250; **1907**. I. 1052) berichten die Vff. ;e Aufspaltung des *Amarins*, *Anisins* und *Isoamarins* durch ndlung mit Kalilauge oder durch Reduktion. Das *Isoamarin* vahrscheinlich stereoisomer.

wurde nach BERTAGNINI (LIEBIGS Ann. **88**. 127) dargestellt. $]_2 + {}^1/_2H_2O$, vom F. 106° aus verd. A. F. wasserfrei 133°. aus Bzl. + Lg. Das wasserhaltige Amarin geht beim Kochen her von CLAUS angegeben worden ist, in eine allotrope Modi- verliert nur sein Krystallwasser. Beim Umkrystallisieren aus Ä. wird das W. wieder aufgenommen. Die Reduktion des ium führt unter Umständen (s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. *salverb. des Stilbendiamins*, $C_{28}H_{24}N_2$ (IV.) Wahrscheinlich duktion zunächst neben Hydroamarin Hydrobenzamid. Letznin reduziert, das dann unter unter NH_3-Austritt mit Hydrosen Umlagerungsprod. Monobenzaldiaminostilben (III.) reagiert.

II. III.

H_5 $C_6H_5 \cdot CH—NH > CH \cdot C_6H_5$ $C_6H_5CH—NH_2$

$C_6H_5 \cdot CH—NH$ $C_6H_5CH—N=CHC_6H_5$

er Rk. NH_3 abgespalten, u. die Ausbeute an $C_{28}H_{24}N_2$ steigt,

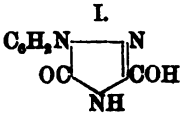
wenn man Hydrobenzamid zusetzt. Am besten erhitzt man 10 g wasserfreies Amarin, 2 g Hydrobenzamid u. 80 g absol. A. u. setzt 2 g Natrium, dann 30 g absol. A. u. wieder 2 g Natrium langsam zu. Schließlich wird kalt in 500 ccm Eiswasser gegossen u. das Prod. aus absol. A. umkrystallisiert. Die Verb. gibt, wie früher (l. c.) beschrieben, bei der Spaltung *Stilbendiamin*. Dipikrat, $C_{26}H_{22}O_{14}N_8$. In alkoh. Lsg. mit Pikrinsäure dargestellt. Hellgelbes, krystallinisches Prod., F. 239°. — *Diformylstilbendiamin*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Durch mehrstdg. Kochen mit 3—4 Tln. kryst. Ameisensäure. Farblose Säulchen mit Ameisensäure, F. 294°. — *Isoamarin* ist wahrscheinlich *trans. Diphenyl-2-phenyl-4,5-dihydroimidasol* und gibt bei der Reduktion mit Natrium ebenfalls eine Dibenzylidenverb. Das Isoamarin entsteht fast quantitativ, wenn man 5 g Amarin mit 0,6 g Natrium in 15 ccm absol. A. unter Druck auf 150 bis 160° erhitzt.

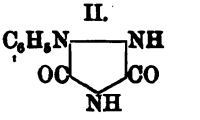
p-Anisin wurde nach der Methode von BERTAGNINI aus *Anishydramid* (dessen F. zu 130° gefunden wurde) dargestellt. Anisin krystallisiert wasserfrei aus Bzl. + Lg. in Prismen vom F. 148°, mit 1 Mol. H_2O aus verd. A. in Nädelchen vom F. 118°. Pikrat. Gelbe Blättchen aus A., F. 184°. Die Reduktion wurde genau so ausgeführt, wie beim Amarin. — *Dianisaldimethoxystilbendiamin*, $C_{32}H_{32}O_4N_2$. Farblose Blättchen aus Bzl., F. 183°. — *Dimethoxystilbendiamin*, $C_{16}H_{20}O_2N_2$. Das vorstehende Prod. wird mit verd. H_2SO_4 übergossen und Wasserdampf eingeleitet. Dann wird mit NaOH versetzt. Nadeln aus Lg., F. 151°, swl. in W. u. k. Lg., ll. in A., Bzl., Ä. $C_{16}H_{20}O_2N_2, 2HCl$. Farblose Nadeln aus A. Zers. sich bei ca. 260°, wl. in k. W. u. A. Pikrat, $C_{16}H_{20}O_2N_2, 2C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$. Gelbe Säulen aus A., F. ca. 215° unter Zers., ll. in absol. A. — *Diformyldimethoxystilbendiamin*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Beim Kochen von Dimethoxystilbendiamin mit kryst. Ameisensäure. Blättchen aus Ameisensäure, F. gegen 290° unter Zers. — *Diacetyldimethoxystilbendiamin*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$. Beim Kochen mit 6 Tln. Essigsäureanhydrid. Säulchen aus Eg., F. ca. 330° unter Zersetzung, swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Di-p-methoxystilbenoxyamin*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$ (V.). Diese Verb., nicht das entsprechende Glykol, entsteht aus 0,5 g

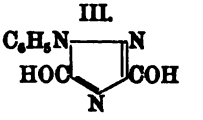
IV. $\begin{matrix} C_6H_5CH{-}N{=}CHC_6H_5 \\ C_6H_5CH{-}N{=}CHC_6H_5 \end{matrix}$ V. $\begin{matrix} CH_2OC_6H_4{\cdot}CHOH \\ CH_2OC_6H_4{\cdot}CHNH_2 \end{matrix}$

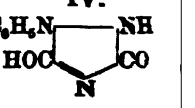
des Diamins in verd. H_2SO_4 mit 0,4 g $NaNO_2$ in 15 ccm W. unter Eiskühlung. Farblose, zu Büscheln vereinigte Prismen aus Lg., F. 134°. — *Dibenzaldi-p-methoxystilbendiamin*, $C_{30}H_{28}O_2N_2$. Aus Dimethoxystilbendiamin mit 2 Mol. Benzaldehyd beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Farblose Säulchen, F. 148°, ll. in Ä., swl. in k. A. und Lg. Auch andere Aldehyde geben analoge Verbb. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 125—34. 17/1. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

S. F. Acree u. **G. H. Shadinger**, *Über die Affinitätskonstanten und die Konstitution einiger Urasole. 11. Mitteilung über Urasole.* (Vgl. Amer. Chem. Journ. **38**. 1; C. **1907**. II. 1173.) *Phenylurasol* muß eine der folgenden fünf Konstitutionsformeln besitzen. Es ist nachgewiesen worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3139; C. **1903**. II. 1071), daß in Lsg. eine Verb. von der Formel V. nicht in merkbarer Menge enthalten ist, und daß Phenylurasol hauptsächlich als Formel I. im Gleichgewicht mit kleinen Mengen der Formeln II. u. III. und möglicherweise in be-

I. 

II. 

III. 

IV. 

deutend geringerer Menge als Formel IV. reagiert. Da sowohl Phenylurasol, als

ısol mit Alkylhalogeniden und Alkylsulfaten hauptsächlich in ılkyliert werden, erschien es wahrscheinlich, daß diese Gruppe stärker sauer ist, als die 4,5-Amidgruppe. Ebenso ist schon früher durch Titrationsverss. gezeigt worden, daß Phenyl-3-thiourasol bedeutend saurer ist, als Phenylurasol.

Vff. haben nun versucht, durch physikalische Methoden eine Bestätigung der früheren Befunde zu erhalten. *Leit-* mit den genannten Urasolen und Derivaten derselben ausgefolgendes ergeben: Die Affinitätskonstante der 2,3-Amidgruppe d des *1-Phenyl-4-methylurasols* ist 0,000011, während die des und des *1-Phenyl-4-methyl-3-thiourasols* ca. 1500-mal so groß, Die Affinitätskonstante der 4,5-Amidgruppe der 2-Alkyl- und Phenylurasols ist ca. 0,00000005, während die entsprechenden l-3-thiourasols mehrere Male so stark sind. Urasole, die nach en organische Reagenzien Enolstruktur zu besitzen scheinen, ıtend größere Affinitätskonstanten, als Urasole, die als Keto- e vorliegenden Versuchsergebnisse bieten einen neuen Beweis ısol u. Phenyl-3-thiourasol tautomere Verbb. sind, die in Lsg. beiden durch die Formel I. dargestellten Formen (beim Phenyl- H) enthalten sind.

es. *Phenylurasol*, Na-Salz, $C_8H_6O_2N_2Na \cdot 2H_2O$. *1-Phenyl-* 0,000000065, Na-Salz, $C_9H_6O_2N_2Na \cdot 3H_2O$. — *1-Phenyl-3-äth-* ur schwierig bei der Alkylierung von Phenylurasolsalzen, in Erhitzen des Ag-Salzes mit einer äth. Lsg. von 2 Mol. C_2H_5J 152° (aus A.), K = 0,000000043, Na-Salz, $C_{10}H_{10}O_2N_2Na$. — *ırasol*, K = 0,0000002. — *1-Phenyl-3-äthylthiourasol*, K = Chem. Journ. **39**. 124—45. Januar 1908. [10/6. 1907.] JOHNS ALEXANDER.

und **Percy Corlett Austin**, *Versuche zur Synthese von aphthacridinen: Kondensation von Methylendichlorid und 1-sub- ıminen.* Verss. zur Darst. von Derivaten des bisher unbe- *β,β*-Dinaphthacridins (vgl. SENIER, AUSTIN, Journ. Chem. Soc. **1906**. II. 1505) durch Kondensation von Methylendichlorid ı des *β*-Naphthylamins, welche in der der Aminogruppe be- substituiert sind, um die Kondensation in die *β,β*-Stellung icht den gewünschten Erfolg. Denn steht in *α* Halogen, so unter B. der REEDschen Base oder eines meso-Substitutions- ənd eine Nitrogruppe die Kondensation ganz verhindert.

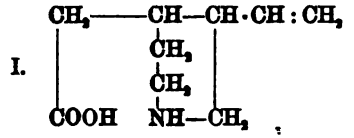
ːs. [*β,β-N—CH-α,α*]-*Dinaphthacridin* (REEDsche Base) ent- ır-2-naphthylamin und 2,5 ccm Methylenchlorid bei 200°, 216°. — Erhitzt man 5 g 1-Brom-2-naphthylamin (Darst. ı. Chem. Soc. London **77**. 814; C. **1900**. II. 481) mit 2 ccm auf 230—240°, so entsteht ein *Monobromdinaphthacridin*, aus Bzl., F. 215,5° (korr.), das seiner B. nach entweder ', *α*]-*dinaphthacridin* oder 1-Brom-[*β,β*-N—CH-*α,β*]-dinaphth- ıus der h. Lsg. in Eg. scheiden sich beim Abkühlen gelbe Das Chlorhydrat ist gelb, aber nicht in reinem Zustand zu $(C_{21}H_{12}NBr)_2 \cdot (HAuCl_4)_2$, gelber, flockiger Nd. Chloroplatinat, gelbes Pulver. — Bei der Reduktion des Monobromdinaphth- ür u. Salzsäure in A. bei mehrstündigem Kochen unter Rück- CH-*α,α*]-Dinaphthacridindihydrid (l. c.), womit bewiesen ist,

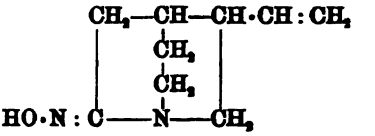
daß das Bromderivat von der REEDschen Base abzuleiten ist. — 1-Nitro-2-naphthylamin reagiert bei 210° noch nicht mit Methylendichlorid, bei 260° tritt aber eine völlige Verharzung ein, während Acridine bei dieser Temperatur noch beständig sind. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 300. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 63—68. Januar 1908. Galway. Queens College.) FRANZ.

Paul Rabe, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide.* VIII. Mitteilung. *Über die Konstitution des Cinchonins.* Das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3655; C. **1907**. II. 1749) beschriebene Oxydationsprod. des Cinchonins hat sich als ein Keton erwiesen; Vf. nennt es *Cinchoninon;* es besitzt den amphoteren Charakter einer Base und einer S. und zeigt Keto-Enoltautomerie. So bildet es ein Oxim und ein Benzoylderivat, in dem der Rest der Benzoesäure am O und nicht am N haftet, da bei der B. des Cinchoninons die beiden tertiären N-Atome des Cinchonins erhalten geblieben sind. Da es sich durch Reduktion wenigstens zum Teil in Cinchonin zurückverwandeln läßt, kann man die Ergebnisse seines Abbaues direkt auf das Cinchonin übertragen. Bei der Einw. von salpetriger S. zerfällt es nach der Gleichung $C_{19}H_{20}ON_2 + HNO_2 = C_9H_6N \cdot COOH + HO \cdot N : C_9H_{13}N$ in Cinchoninsäure und ein Oxim. Daraus ist zu schließen, daß im Cinchoninon neben dem Carbonyl ein tertiäres H-Atom steht: $—CO—CH< \longrightarrow —COOH + >C : N \cdot OH$. Das bei der Spaltung entstandene Oxim enthält noch das tertiäre N-Atom der anderen Hälfte und liefert bei der Hydrolyse neben Hydroxylamin das bekannte, von KOENIGS entdeckte Merochinen (I.) nach der Gleichung:

$$HON : C_9H_{13}N + 2H_2O = NH_2OH + C_9H_{15}O_2N.$$

Die Oximinoverbindung stellt jedenfalls ein inneres Amidoxim der Formel II. dar und ist nach KOENIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3244; C. **1904**. II. 995) als

I. 

II. 

α'-Oximino-β-vinylchinuclidin zu bezeichnen. Es ist also die Herausschälung des in der „anderen Hälfte" angenommenen bicyclischen Systems mit sogenannter Brückenbindung gelungen. Auf Grund dieser Ergebnisse hält Vf. die früher (l. c.) angenommene Konstitution des Cinchoninons und Cinchonins für erwiesen. Die Cinchoninformel ist schon früher von ROHDE u. ANTONAZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2329; C. **1907**. II. 469) und BERNHART u. IBELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2873; C. **1907**. II. 470) zur Diskussion gestellt worden, jedoch ohne Anführung neuer Tatsachen.

Experimentelles. *Cinchoninonoxim*, $C_{19}H_{21}ON_3$. B. aus Hydroxylamin und Cinchoninon in stark alkal. Lsg. Amorphes, schwach gelbliches Pulver; es schmilzt sehr unscharf gegen 105—110° zu einem zähflüssiges Öl, das sich beim weiteren Erhitzen allmählich unter Blasenwerfen zers. — *Jodmethylat des Cinchoninonoxims*, $C_{19}H_{21}ON_3 \cdot CH_3J$, wird aus methylalkoh. Lsg. durch Ä. als harziges, gelbliches Öl gefällt und durch Verreiben mit Ä. in ein amorphes, gelbes Pulver übergeführt; es fängt bei ca. 135° an zu erweichen, zers. sich von 145—150° ab u. beginnt bei ca. 200° sich stark zu schwärzen; ll. in verd. Alkalien, aus denen es durch CO_2 unverändert ausgefällt wird; beim weiteren Einleiten von CO_2 geht es wieder in Lsg. — *Benzoylverbindung der Enolform des Cinchoninons*, $C_{26}H_{24}O_2N_2$. B. aus Cinchoninon und Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg. Aus Lg. umkrystallisiert, weiße Nädelchen, F. 131°. Es ist durch OH-haltige Lösungsmittel leicht verseifbar.

reagiert neutral auf Lackmus, sein mit der berechneten Menge äth. HCl hergestelltes Monochlorhydrat erleidet in wss. Lsg. weitgehende Hydrolyse. Der schwach basische Charakter des Benzoylcinchoninons zeigt sich auch in der geringen Neigung zur B. eines Jodmethylats. In indifferenten Lösungsmitteln resultieren harzige Prodd., in alkoh. Lsg. unter Abspaltung des Benzoylrestes das Cinchoninonjodmethylat. — Das *Benzoylcinchoninonjodmethylat*, $C_{26}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3J$, erhält man durch Benzoylierung des Cinchoninonjodmethylats (l. c.) nach SCHOTTEN-BAUMANN; das zuerst harzige Prod. bildet nach Verreiben mit Ä. ein rötlichgelbes Pulver, das sich beim Umkrystallisieren aus 96%ig. A. unter B. von Benzoesäureäthylester und Cinchoninonjodmethylat zersetzt.

Das Cinchoninon wird von verschiedenen sauren und alkal. Reduktionsmitteln energisch angegriffen; geringe Mengen *Cinchonin* konnten bei der Reduktion mit A. und metallischem Na oder mit Eisenfeile und Essigsäure isoliert werden. — Bei der Spaltung des Cinchoninons durch Amylnitrit in einer Natriumäthylatlsg. werden ca. 88% der Theorie *Cinchoninsäure* und in einer Ausbeute von ca. 75% *α'-Oximino-β-vinylchinuclidin* (Oxim des β-Vinyl-α'-chinuclidons), $C_9H_{14}ON_2$, erhalten. Die rohe Oximinoverb. bildet nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ä. und Lg. weiße Nadeln oder aus Essigester farblose Prismen, F. 146—147°; sll. in W., A. und Bzl., sl. in Ä. und Essigester, wl. in Lg.; das Oxim ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimiert unterhalb seines F. und reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. Das *Jodmethylat*, $C_9H_{14}ON_2 \cdot CH_3J$, bildet aus der kons. methylalkoh. Lsg. weiße, federförmig gruppierte Kryställchen, F. 224° unter heftiger Zers., l. in Alkalien, aus denen es durch CO_2 wieder unverändert abgeschieden wird. — Das Oxim wurde durch Kochen mit HCl und W., Zugabe von Natriumnitrit, Verdampfung der Reaktionsfl. zur Trockene u. Veresterung des entstandenen salzsauren Merochinens mittels alkoh. HCl in den salzsauren *Merochinenäthylester* (vgl. KOENIGS, LIEBIGs Ann. **347**. 202; C. **1906**. II. 684) übergeführt. Es schmolz zuerst, aus wenig w. absol. A. und dem 6-fachen Vol. Ä. krystallisiert, bei 155 bis 156°; durch Abscheiden des Esters aus seinem Salze mittels Kaliumcarbonatlsg., Rückverwandlung in das salzsaure Salz und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Bzl. und Aceton stieg der F. auf 165°, den von KOENIGS angegebenen Wert. Der Ester wurde dann noch durch Verseifen etc. und Behandeln mit Bromwasser nach KOENIGS (l. c.) in das bromwasserstoffsaure *Brommerochinen*, Prismen, F. 248 bis 250°, übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 62—70. 18/1. 1908. [27/12. 1907.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Ph. Barbier u. **P. Sisley**, *Untersuchungen über die Safranine.* (Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 96—142. Januar. — C. **1905**. II. 1187; **1906**. I. 60; II. 1767; **1907**. I. 741. 742; II. 257.) DÜSTERBEHN.

Thomas B. Osborne u. **S. H. Clapp**, *Die Chemie der Proteinkörper des Weizenkornes. III. Hydrolyse der Weizenproteine.* (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 81—105. — C. **1907**. I. 485.) BLOCH.

John Mellanby und **George Henry Lewis**, *Die Fällung der Proteine des Pferdeserums* (vgl. Journ. of Physiol. **33**. 338; **35**. 47; C. **1906**. I. 372; **1907**. II. 1432). Das Studium der quantitativen Verhältnisse zwischen Fällungsreagens und ausgefälltem Protein gab keinen Anhalt für die gebräuchliche Annahme, daß halbe Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ oder vollständige Sättigung mit $MgSO_4$ zwei verschiedene Klassen von Proteinen charakterisiert. Die *Fällung der Proteine durch verschiedene Elektrolyte* (neutrale Alkali- und Schwermetallsalze, SS.) ist nach einer Hypothese der Vff. bedingt durch den Eintritt ihrer Bestandteile (Ionen) in den Proteinkomplex.

Die dadurch entstehenden Verbb. sind nur bei einem Überschuß der Salzmoleküle beständig u. werden bei den Alkalisalzen durch W. hydrolysiert, während die Schwermetallverbb. in wss. Lsg. nicht dissozlieren. Die Fällung mit A. läßt eine kritische Temperatur (14°) erkennen, unterhalb welcher die Verhältnisse analog sind wie bei den Salzen (B. von Alkoholproteinkomplexen), während oberhalb derselben eine tiefergehende chemische Einw. stattfinden soll. Die Fällungserscheinungen bei der Einw. von Schwermetallsalzen u. von A. lassen im Serum des Pferdes drei hauptsächliche Proteine unterscheiden: Globulin (3%), Albumin-α (85%) und Albumin-β (12%), wovon Albumin-β vermutlich das krystallisierbare Protein des Serums ist. (Journ. of Physiol. **36**. 288—333. 31/12. 1907. Cambridge. WELLCOMES Physiol. Research Lab. u. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

von **Dungern** und **Coca**, *Über Hämolyse durch Kombinationen von ölsaurem Natrium, Ölsäure, Kieselsäure und Serum.* Vff. sind zu den gleichen Ergebnissen wie HECKER (Arbb. a. d. Inst. f. experim. Therapie, Frankfurt a. M. **1907**. 39; C. **1907**. II. 2067; vgl. bezüglich der Arbeit von LIEBERMANN u. NOGUCHI, Biochem. Ztschr. **4**. 25; **6**. 327; C. **1907**. II. 1926) gelangt. Die Identität von Seife und Komplement ist vollkommen ausgeschlossen. Das von NOGUCHI beschriebene Phänomen ist unter gewissen Bedingungen wohl zu beobachten, muß aber anders erklärt werden, als dies der Genannte tut. — Ölsaures Natrium u. Ölsäure verstärken die Lecithinhämolyse des Serums und auch des Schlangengiftes. Bei der Hämolyse des mit Kieselsäure vorbehandelten Blutes scheinen die gleichen labilen Substanzen des frischen Serums wirksam zu sein, wie bei der spezifischen Blutlsg. durch Immunkörper und Komplement. (Berl. klin. Wchschr. **45**. 348—53. 17/2. Heidelberg. Inst. f. experim. Krebsforschung.) PROSKAUER.

W. M. Bayliss, *Untersuchungen über die Natur der Fermentwirkung. I. Über die Ursachen der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit unter der Wirkung des Trypsins.* Da die elektrische Leitfähigkeit als Funktion des Ionentransportes sowohl von der Anzahl der Ionen als von ihrer Wanderungsgeschwindigkeit abhängt, kann die bei Fermentwrkg. auftretende Erhöhung der Leitfähigkeit durch zwei Ursachen bedingt sein, entweder durch Änderung des physikalischen Zustandes der Digestionsflüssigkeit oder durch B. neuer Elektrolyte. Vf. beweist, daß die Änderung der physikalischen Konsistenz des Verdauungsgemisches („mechanische Viscosität") weder in zeitlichem, noch quantitativem Zusammenhang mit der Änderung der Ionenbeweglichkeit („elektrische Viscosität") steht, und daß Änderung jener unter der Wrkg. des Trypsins den Zuwachs der elektrischen Leitfähigkeit nur in geringem Maße beeinflussen kann. Auch die Ionisation adsorpierter anorganischer Elektrolyte (beim Casein B. anorganischer Phosphate) kommt nur wenig in Betracht. Als Hauptursache der vergrößerten Leitfähigkeit ergibt sich die B. von „Peptonen" u. Aminosäuren. Um den Verlauf dieser Rk. zu verfolgen, ist demnach in den Leitfähigkeitsmessungen eine passende Methode gegeben. Um den Einfluß der verschiedenen Aminosäuren auf die Leitfähigkeit eines tryptischen Verdauungsgemisches kennen zu lernen, führt Vf. *Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Aminosäuren* aus, die er aus den Äthylestern rein dargestellt hat. Hierbei ergab sich eine geringe Leitfähigkeit für die einbasischen Monoaminosäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin), während die zweibasischen (Asparagin- und Glutaminsäure) und die Diaminosäuren (Lysin bedeutend höhere Werte ergaben. Durch Messung der Leitfähigkeit suchte Vf. Aufschluß zu erhalten über eine wegen abnormer Löslichkeit vermutete Salzbildung

beim Lösen von Aminosäuren in der Lsg. anderer Aminosäuren. Eine solche Salzbildung konnte nicht nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß gegenüber schwachen Basen die einbasischen Monoaminosäuren wohl Säurecharakter besitzen, auf schwache SS. aber nicht als Basen wirken. Hingegen bestätigen die Messungen des Vfs. die von SIEGFRIED (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 410; C. **1906**. I. 450) beobachtete B. von Carbaminoglycin, -alanin u. -leucin beim Durchleiten von CO_2 durch die Lagg. der entsprechenden Aminosäuren. (Journ. of Physiol. **36**. 221—52. 31/12. 1907. London. Physiol. Lab. d. Univ.) ABDERHALDEN.

E. Granström, *Über die fermentative Veränderung der Glyoxylsäure durch Organbrei.* (1. Mitteilung s. S. 747.) Nach vergeblichen Verss., das die Glyoxylsäure im Tierkörper zerstörende Ferment, die *Glyoxylase*, nach den von JACOBY (Ztschr. f. physiol. Ch. **30**. 142) für die Aldehydase verwendeten Methoden (Fällung mit Aceton, Alkohol, $(NH_4)_2SO_4$ und Uranylacetat) zu reinigen und zu konz., verfolgte Vf. die Wrkg. und Eigenschaften der Glyoxylase an zerkleinerter, frischer Rindsleber. Diese zeigte dabei ein intensives Zerstörungsvermögen für die Glyoxylsäure (Indolprobe), dessen Temperaturoptimum bei 35—40° liegt. Gegen Säure- u. Alkaliwrkg. und gegen Antiseptica zeigt das Ferment eine relative Beständigkeit, seine Wirksamkeit verschwindet aber in der Leber spontan nach 1—2 Tagen. Doch ist diese Zerstörung nicht an die Ggw. autolytischer Fermente gebunden. Nach WIECHOWSKI (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 232; C. **1907**. I. 1275) dargestellte Leberpulver zeigten gegen Glyoxylsäure fast gar keine Wrkg., während sie Harnsäure zerstörten. Auch spricht die Wirksamkeit der Glyoxylase bei Sauerstoffausschluß gegen einen Zusammenhang mit dem uricolytischen Ferment. Da auch die Glyoxylsäure im Leberbrei nicht nachweisbar zu Oxalsäure oxydiert wird, so handelt es sich bei der Glyoxylase vermutlich nicht um oxydierende Vorgänge, sondern vielleicht um synthetische Prozesse, worauf auch EPPINGERs Allantoinverss. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 472; C. **1905**. II. 154) hinweisen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 214—23. Februar. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

Thomas A. Rutherford u. **P. B. Hawk**, *Vergleichende Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Haare von verschiedenen Rassen.* Die Analysen erstreckten sich auf den Gehalt der Haare an C, O, H, N u. Schwefel. In Betracht kamen die Haare von Indianern, Negern, Japanern und von Menschen der kaukasischen Rasse. Es wurde dabei der Einfluß des Alters, Geschlechtes, der Reinheit der Rasse, der Farbe des Haares, sowie die Frage berücksichtigt, ob die untersuchten Haare von toten oder lebenden Individuen herstammen. Die Unterss. stellten fest, daß in der Tat die angeführten Faktoren von Einfluß auf die chem. Zus. der Haare sein können. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 459—89. Nov. [27/9.] 1907. Lab. f. physiol. Chem. der Univ. von Pennsylvania.) PROSKAUER.

A. E. Boycott u. **G. C. C. Damant**, *Notis über die im Verdauungskanal von Ziegen erzeugten Mengen von Sumpfgas (Methan), Wasserstoff und Kohlensäure.* Die durch anaerobe Darmgärung gebildete CO_2 wird von den Vff. indirekt bestimmt, indem sie das Verhältnis der Gesamt-CO_2 zu den brennbaren Gasen (H u. CH_4) bestimmen. Sie finden letztere gleich ca. 5% der Gesamt-CO_2 u. nehmen für die zugehörige Gärungs-CO_2 im Durchschnitt das Doppelte = 10% der Gesamt-CO_2 an. Sie sind bei der Berechnung des Respirationsquotienten von dieser abzusiehen (Journ. of Physiol. **36**. 283—87. 31/12. 1907. Lister Inst. of Preventive Med.) ABDERHALDEN.

Ulrich Friedemann u. **S. Isaac**, *Weitere Untersuchungen über den parenteralen Eiweißstoffwechsel, Immunität und Überempfindlichkeit.* Durch Untersuchung des

N-Stoffwechsels suchen Vff. im Anschluß an frühere Arbeiten (Ztschr. f. exper. Path. u. Therap. 1. 513—38; C. 1905. II. 153) Aufklärung zu erhalten über das Schicksal parenteral zugeführten Eiweißes im Organismus des Hundes und von großen Pflanzenfressern (Ziegen und Hammeln). Es ergibt sich, daß im Hungerzustande parenteral zugeführtes Eiweiß stets die Eiweißzersetzung in gleicher Weise steigert, wie enteral zugeführtes. Die Vermehrung der N-Ausscheidung erfolgt hierbei in gleicher Weise bei Injektion von körpereigenem oder artfremdem Serum, sowie bei Eiereiweiß. Wird die parenterale Eiweißinjektion bei Hunden vorgenommen, die sich im N-Gleichgewicht befinden, so findet bei kohlehydratfreier Nahrung eine vermehrte Eiweißzersetzung statt, während diese, durch Zusatz von Kohlehydraten verhindert werden kann. Dieser durchaus gleichartige Einfluß der verschiedenen Eiweißkörper auf die N-Ausscheidung steht im Widerspruch mit dem ungleichen Verhalten gegenüber den biologischen Methoden (Präcipitin- und Komplementablenkungsmethode). Während die Eiweißzers. (N-Ausscheidung) nach Injektion von Eiweiß ganz den bei der Ernährung gültigen Gesetzen unterworfen ist, zeigt sich das Verschwinden der präcipitablen Substanz, resp. der Komplementablenkung hiervon ganz unabhängig u. ist noch tagelang nach der völligen Ausscheidung des injizierten Eiweißstickstoffes im Blute nachweisbar. Dieser Widerspruch führt die Vff. zu dem Schluß, daß die im Serum kreisende präcipitable Substanz mit dem injizierten Eiweiß nicht identisch ist, sondern nur eine Begleiterscheinung des parenteralen Eiweißstoffwechsels repräsentiert.

Vff. konstatieren bei ihren Versuchen an Hunden die charakteristischen Erscheinungen der Überempfindlichkeit, indem, nach vorausgegangenen Eiweißinjektionen, Zufuhr derselben Eiweißmenge schwere Intoxikation mit tödlichem Ausgang bewirkt. Sie leiten diese Erscheinung von einer plötzlichen Überschwemmung des Organismus mit giftigen Stoffwechselprodd. ab u. bringen sie in Zusammenhang mit anderen pathologischen Stoffwechselkatastrophen (Coma diabeticum, Coma hepaticum, Urämie), sowie mit der von FINKELSTEIN beobachteten alimentären Intoxikation bei Säuglingen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 830—66. 21/12. 1907. Berlin. II. Med. Klinik u. hygien. Inst.) ABDERHALDEN.

W. Falta u. James Lyman Whitney, *Zur Kenntnis des Eiweiß- und Mineralstoffwechsels pankreasdiabetischer Hunde.* Die Unters. bildet eine Ergänzung zu den Verss. von FALTA, GROTE u. STÄHELIN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 199; C. 1907. II. 1003). Die (l. c.) konstatierte, enorme Eiweißzers. nach der Pankreasexstirpation wird, unter Ausschluß aller infektiösen Prozesse, auch in diesen Verss. beobachtet. Gleichzeitig wird bewiesen, daß mit der Steigerung der Eiweißzers. auch eine Vermehrung in der Ausfuhr sämtlicher Mineralbestandteile u. der endogenen Harnsäure stattfindet. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 224—28. Februar. Wien. I. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

J. Barcroft u. G. R. Mines, *Die Wirkung von Hirudin auf die Gase im arteriellen Blut.* Bei intravenöser Injektion von Hirudin, zum Zwecke der Unters. der Blutgase, beobachteten die Vff. einen vermehrten O- und einen verminderten CO_2-Gehalt des arteriellen Blutes, herrührend von einer vermehrten Respiration, die ihrerseits durch eine Abnahme des arteriellen Druckes mit nachfolgender Gehirnanämie verursacht ist. Diese Wrkg. des Hirudins, die bei rascher Injektion tödlich werden kann, wird bei langsamer Injektion (auf 1 kg Körpergewicht ca. 0,2 ccm einer 1%ig. Lsg. jede ½ Minute) vermieden. (Journ. of Physiol. 36. 275—82. 31/12. 1907. Cambridge. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

Mario Tonegutti, *Wird das in den Tierorganismus eingeführte Arsenigsäureanhydrid unverändert ausgeschieden oder in Form von Arsensäure?* Nach VITALI (Boll. Chim. Farm. 1893. 129; 1896. 33) wird Arsenigsäureanhydrid im Organismus oxydiert und erscheint im Harn als Arsensäure. SEVERI dagegen (Riforma Medica 1893. 386) behauptet, daß Arsenigsäureanhydrid als solches ausgeschieden wird. Zur Analyse der Harne benutzte Vf. die Methode von VITALI, sowie die von SEVERI. Die erstere besteht darin, daß der Harn mit dem dreifachen Reaktiv (NH_3, NH_4Cl, $MgSO_4$) gefällt (Nd. von Phosphaten und etwaigen Arseniaten), nach 24 Stunden abfiltriert, mit ammoniakal. W. gewaschen, mehrmals in Essigsäure gelöst und mit NH_3 wieder gefällt wird. Nach SEVERI wird mit der Magnesiamischung außer Arsensäure auch etwa vorhandenes Arsenigsäureanhydrid abgeschieden; nach seiner Methode wird der mit 2% Essigsäure versetzte Harn mit etwas überschüssiger Uranacetatlsg., die mit 2—3% Essigsäure angesäuert war, auf 70° erhitzt und das überschüssige Uran mit normalem Harn oder Natriumphosphat gefällt. Nach etwa einer Stunde filtriert man den Nd., der auch etwaiges Arseniat enthält, wäscht ihn mit essigsäurehaltigem W., löst 2—3 mal in HCl und fällt mit NH_3. Im Filtrat des Harns wird dann das als Arsenit vorhandene Arsen bestimmt. Vf. konnte zeigen, daß bei diesem Verf. nicht die ganze Arsensäure vom Uran gefällt wird. Nach Verss. von Vf. erscheint nun die arsenige S. unverändert im Harn. Wenn der Harn mit Magnesiamixtur behandelt wird, so verwandelt sich die arsenige S. in Arsensäure, höchst wahrscheinlich infolge einer oxydierenden Wrkg. des Harns, die aber nur bei alkal. Rk. desselben auftritt. Dadurch erklären sich auch die Widersprüche in den Befunden von VITALI und SEVERI. (Boll. Chim. Farm. 46. 899—908. Dez. 1907. [1906.] Bologna. Chem.-pharmaz. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. 1. Mitteilung. Das Verhalten der normalen d-l-α-Aminosäuren der Fettreihe im Organismus des Hundes.* Nach Verfütterung von Glykokoll, d-l-Alanin, d-l-Amino-n-buttersäure, d-l-Amino-n-valeriansäure in Dosen zu 5 g an einen Hund war vollständige Ausnutzung (Resorption) dieser Substanzen zu konstatieren, während der C der α-l-Amino-n-capronsäure nach Verfütterung von 5 g zu 13,52% im Harn ausgeschieden wurde. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 151—57. Feb. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. 2. Mitteilung. Das Verhalten der normalen methylierten d-l-α-Aminosäuren im Organismus des Hundes.* Während die nichtmethylierten normalen α-Aminosäuren von C_2 bis C_5 vollständig ausgenutzt werden (cf. vorsteh. Ref.) zeigen die N-monomethylierten Aminosäuren (Sarkosin, d-l-α-Methylaminopropionsäure, d-l-α-Methylamino-n-buttersäure, d-l-α-Methylamino-n-valeriansäure, d-l-α-Methylamino-n-capronsäure) für die Glieder C_2, C_3, C_4 eine erhebliche Erschwerung und für die Glieder C_5 u. C_6 nahezu eine Aufhebung des Abbaues. Zur Isolierung der nicht resorbierten Aminosäuren aus dem Harn wurden die β-Naphthalinsulfoverbb. u. Phenylcyanate dargestellt. Zur Charakterisierung verglich Vf. diese Derivate mit den entsprechenden aus reinen Aminosäuren dargestellten Derivaten.

Das *Phenylcyanat des Sarkosins*, das *Anhydrid der Methylphenylhydantoinsäure*, $CH_2—(CH_3)N—CO$ / $CO———N(C_6H_5)$, bildet sich beim Versetzen einer stark gekühlten, alkal. Lsg. von Sarkosin mit Phenylcyanat. Aus der angesäuerten Fl. scheidet sich das krystallinische Rk.-Prod., das aus h. A. und h. W. umkrystallisiert, in Ä. l. Nadeln vom F. 106° erhalten wird. — *β-Naphthalinsulfosarkosin*, $C_{13}H_{13}NSO_4$. B. durch

4-stünd. Schütteln einer alkal. Sarkosinlsg. mit äther. Lsg. von β-Naphthalinsulfochlorid unter wiederholtem Alkalizusatz. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl krystallinisches Prod., umkrystallisiert aus W. + A.; F. 172—173°. Nadeln u. Plättchen. Ammoniakalische Lsg. gibt mit $BaCl_2$ + $CaCl_2$ langsam entstehende krystallinische Fällungen. — *Anhydrid des Phenylcyanats der d-l-α-Methylaminopropionsäure*, $C_{11}H_{12}N_2O_2$. Darst. 2 g α-Methylaminopropionsäure gel. in 20 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH und unter starker Kühlung allmählich 2,5 g Phenylcyanat zugesetzt, mit W. versetzt, filtriert und mit konz. HCl angesäuert. Dünne Plättchen; l. in A. + Ä.; F. 145—146°. — *Anhydrid des Phenylcyanats der d-l-α-Methylamino-n-buttersäure*, $C_{12}H_{14}N_2O_2$. Darst. analog wie bei der vorherigen Verb. Nadeln; F. 104°; ll. in Ä., l. in w. NaOH-Lsg. u. in h. W., unl. in Soda. *Na-Salz*, Nadeln, ll. in W. — *Anhydrid des Phenylcyanats der d-l-α-Methylamino-n-valeriansäure*, $C_{13}H_{16}N_2O_2$. Dünne, sechsseitige Plättchen; F. 84—85°; l. in h. W. + A., ll. in Ä., in Soda unl. *Na-Salz* sl. — *Anhydrid des Naphthylcyanats der d-l-α-Methylamino-n-valeriansäure*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$. B. analog wie beim Phenylcyanat. In A. ll., in W. sl., feine Nadeln; F. 152—153°. — *Anhydrid des Phenylcyanats der d-l-α-Methylamino-n-capronsäure*, $C_{14}H_{18}N_2O_2$. Darst. analog wie bei den niederen Homologen. Große Blättchen aus wss. A.; F. 52—53°. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 158 bis 176. Februar. Straßburg. Phys.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis der Carbonsäuren im Tierkörper.* 3. Mitteilung. *Das Verhalten der verzweigten, methylierten d-l-α-Aminosäuren im Organismus des Hundes.* Die Erfahrungen auf physiologischem Gebiet (EMBDEN, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 129; C. **1906**. I. 1671; BAER u. BLUM, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 94; C. **1906**. II. 698) und die chemischen Tatsachen (R. MEYER, LIEBIGs Ann. **219**. 234; **220**. 59; J. BREDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 1780), die eine leichte Angreifbarkeit der C-Verbb. mit tertiärem H-Atom beweisen, veranlaßten den Vf., das Verhalten von solchen Substanzen im Tierkörper zu prüfen. Dabei ergab sich beim Vergleich der α-Methylamino-n-buttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit der α-Methylaminoisobuttersäure, $(CH_3)_2 \cdot C(NH \cdot CH_3)CO_2H$, daß der Ersatz des α-ständigen, tertiären Wasserstoffs durch den CH_3-Rest die Angreifbarkeit der Substanz für den Organismus beinahe völlig aufhebt. Im Gegensatz hierzu erhöht die Anwesenheit eines 2. tertiären H-Atoms in den monomethylierten α-Aminosäuren (α-Methylaminoisovaleriansäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CO_2H$, u. α-Methylamino-β-methylvaleriansäure, $C_2H_5 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CH \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CO_2H$), die Angreifbarkeit, u. zwar zeigt sich beim Vergleich mit α-Methylaminoisobutylessigsäure, bei der das 2. tertiäre H-Atom in γ-Stellung zur Carboxylgruppe steht, daß, wenn das tertiäre H-Atom in β-Stellung zur Carboxylgruppe steht, die günstigste Bedingung für den Abbau im Tierkörper vorhanden ist. Hingegen widerlegte Vf. die beim Abbau der aromatischen, normalen Fettsäuren gefundene KNOOPsche Regel (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 150; C. **1905**. I. 275—76) wonach bei normalen Fettsäuren der sekundäre H in β-Stellung zur Carboxylgruppe als Angriffspunkt der Oxydation angenommen wird.

Für obige Verss. stellte Vf. folgende Aminosäuren dar. *Methylaminoisobuttersäure*, $CH_3NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus α-Bromisobuttersäure u. 33%igem wss. Methylamin, während 2 Monaten bei Zimmertemperatur. Aus A. Nadeln vom F. 272°. — *Phenylcyanat*, in Plättchen krystallisierend. F. 98—99°. — *α-Methylaminoisovaleriansäure*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CO_2H$, nach der Methode von DUVILLIER (Ann. Chim. et Phys. [5] **21**. 434) durch Einw. von Methylamin auf α-Bromisovaleriansäure in der Wärme (Modifikation des Vf. = Digestion der Komponenten während 4 Wochen bei Zimmertemperatur). — *Phenylcyanat*. Krystalle aus wss. A. F. 75—77°; unl. in Na_2CO_3, l. in Ä.

α-Methylamino-β-methylvaleriansäure, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NHCH_3) \cdot CO_2H$, aus Bromisobutylessigsäure u. Dimethylanilin. Nach 14-tägigem Stehen bei 40° reichliche Krystallisation des Rk.-Prod. Aus 50%igem A. in farblosen, garbenförmig angeordneten Nadeln. Sublimation bei 280°. — *Bromisobutylessigsäure*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$, aus Brombutylmalonsäure durch Erhitzen auf 135—145° bis zum Aufhören der CO_2-Entw. Rk.-Prod. mit Ä. aufgenommen, Rückstand unreine, ölige Bromisobutylessigsäure. — *Brombutylmalonsäure*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CBr(CO_2H)_2$, aus sekundärer Butylmalonsäure und Brom in äth. Lösung. Dicker Sirup. — *α-Methylaminoisobutylessigsäure*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Darst. aus α-Bromisocapronsäure, wss. 33%igem Methylamin während 8-tägiger Digestion bei Zimmertemperatur. Platte Nadeln aus wss. A., sublimieren, ohne zu schmelzen. — *Phenylcyanat*. Irisierende, langgezogene Blättchen (aus A. + W.). F. 60—61°. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 177—93. Februar. Straßburg. Physiol. Chem. Inst.)

ABDERHALDEN.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* 4. Mitteilung. *Das Verhalten der normalen dimethylierten d-l-α-Aminosäuren im Tierkörper.* Die im Anschluß an die 2. Mitteilung (siehe oben) unternommenen Tierverss. mit dimethylierten d-l-α-Aminosäuren zeigten, daß beim Ersatz beider H-Atome der Aminogruppe durch Methylreste eine weitere Erschwerung gegenüber der einmaligen Substitution nicht stattfindet. Bei dieser Unters. wurden folgende Aminosäuren geprüft und zum Teil neu dargestellt. *Dimethylaminoessigsäure*, $COOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, aus Monochloressigsäure und wss. 33%igem Dimethylanilin. — *Dimethylaminopropionsäure*, $CH_3 \cdot CH \cdot CO_2H \cdot N(CH_3)_2$, dargestellt nach der Methode von DUVILLIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **7**. 99). — *Dimethylaminobuttersäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 156), von der ein krystallwasserfreies Cu-Salz aus Aceton zur Charakterisierung mit der im Harne ausgeschiedenen S. diente. — *Dimethylaminovaleriansäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot (CH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus α-Brom-n-valeriansäure und 33%igem Dimethylanilin bei 20-tägiger Digestion bei 40°. Nach Entfernung des unverbrauchten Dimethylanilins mit $Ba(OH)_2$ aq. und Ausfällung der Ba mit H_2SO_4 wird ausgeäthert, HBr durch Ag_2O, Ag durch H_2S entfernt. Nach dem Eindampfen wird der krystallinische Rückstand aus A. + Ä. gereinigt u. aus Essigäther krystallisiert. Farblose, hygroskopische, Nädelchen. F. 182°; ll. in W. und A., sl. in Essigäther und unl. in Ä. und PAe. *Cu-Salz* + 2 Mol. H_2O in breiten Plättchen; ll. in W. und A. — *Dimethylaminocapronsäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus 40 g α-Brom-n-capronsäure und 70 ccm wss. Dimethylanilin bei 20-tägiger Einw. bei 40°. Aufarbeitung des Rk.-Prod. wie bei der Dimethylaminovaleriansäure. Reinigung über das Cu-Salz in wss. Lsg. u. nachherige Zers. mit H_2S. Fein verfilzte Nadeln aus Essigäther. F. 161 bis 162°, bei höherem Erhitzen Sublimation; unl. in Ä. und PAe., sl. in k., l. in h. Essigäther, sll. in W., A. u. Chlf. *Cu-Salz* + H_2O, grünblau, in A. leichter l. als in W., krystallisiert in sternförmig angeordneten Blättchen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 194—201. Febr. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. 5. Mitteilung. Über eine Synthese der Acetessigsäure bei Leberdurchblutung.* Die B. von β-Oxybuttersäure aus Buttersäure beim schweren Diabetes (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **76**. 233; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 94; C. **1906**. II. 698) kann nach des Vf. Ansicht nicht durch direkte β-Oxydation der Buttersäure erfolgen, da eine direkte Hydroxylierung eines in β-Stellung zur Carboxylgruppe stehenden H-Atoms im Widerspruch zu dem chemischen Verhalten normaler Fettsäuren steht. Vf. vermutet vielmehr einen Abbau der Buttersäure zu 2-gliedrigen C-Verbb., aus denen dann sekundär die β-Oxybuttersäure gebildet würde. Auf

Grund der von EMBDEN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 129; C. 1906. I. 1671) konstatierten B. von Aceton u. Acetessigsäure bei Durchblutungsverss. an der normalen überlebenden Leber prüft Vf. mit derselben Methode das Verhalten bei Zusatz von Äthylalkohol, Essigsäure, Äthylenglykol, Acetaldehyd u. Acetaldehydammoniak. Es zeigte sich dabei, daß *Acetaldehyd*, namentlich aber *Acetaldehydammoniak* in beträchtlicher Menge in Aceton und Acetessigsäure übergehen. Da auch Aldol bei Leberdurchblutung als Bildner von Aceton und Acetessigsäure fungieren kann, glaubt Vf., daß bei der *Acetonbildung in der Leber* folgende Stufen durchlaufen werden: Acetaldehyd —> Aldol —> Acetessigsäure —> Aceton. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 202—13. Feb. Straßburg. Physiol.-chem. Lab.)
ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Mary F. Leach, *Über die Chemie des Bacillus coli communis. II. Der nichtgiftige Anteil* (vgl. Journ. of Biol. Chem. 1. 463; C. 1906. II. 448). Durch Behandlung der Colibakterien mit NaOH u. A. geht ein Teil der Proteide der Bakterienzelle in Lsg. Der gel. Anteil enthält das Gift der Zellen, wogegen im ungel. Teil Kohlehydrate, Nucleoverbb. u. die immunisierende Substanz enthalten ist. Bei allmählicher Einw. von verd. wss. S. u. Alkali kann die Keimsubstanz gel. werden; etwa 10% von der in alkoh. Lauge unl. Substanz ist in angesäuertem A. l. Dieser Teil besteht aus anorganischen Salzen mit beträchtlichen Mengen von Phosphor, der von den Nucleoverbb. herrührt. In der wss. Lsg. der immunisierenden Substanz war Mucin nicht aufzufinden; hier scheint Guanylsäure vorhanden zu sein. Durch Fällung der wss. Lsg. des in alkal. A. unl. Anteiles mittels S. u. A. erhält man den Nucleinsäuren ähnliche Stoffe. Ihr Gehalt an N und Phosphor ist sehr gering, aber das Verhältnis dieser Elemente zueinander stimmt mit demjenigen überein, das bei Nucleinsäuren anderer Herkunft gefunden wurde. Das Fehlen der Biuretrk. zeigt, daß das Proteid teilweise abgebaut war, u. es scheint, daß die angewandte S. nach u. nach die Nucleinsäure zersetzt hat, da in der sauren alkoh. Lsg. der Phosphor in Form von Phosphaten vorhanden war, während die mit A. erhaltenen Ndd. den Phosphor nur in organischer Bindung enthielten. Die Kohlehydrate spricht Vf. als Xylose an. (Journ. of Biol. Chem. 3. 443—57. November. [22/7.] 1907. Hyg. Lab. d. Univ. von Michigan. Ann. Arbor.) PROSKAUER.

Hans Pringsheim, *Über die Verwendbarkeit verschiedener Energiequellen zur Assimilation des Luftstickstoffes und die Verbreitung stickstoffbindender Bakterien auf der Erde. 2. Mitteilung über N-assimilierende Clostridien* (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 795; C. 1906. II. 1657). Die N-assimilierenden Bakterien finden nur selten im Boden die ihnen im Laboratorium gebotenen C-Energiequellen. Vf. suchte daher zu ermitteln, ob Pflanzenreste, die wie Wurzeln, Stengeln, Blätter und Stroh, in die tieferen Bodenschichten gelangen, diesem Zwecke dienen können. Vf. weist zuerst nach, daß Clostridium Americanum durch die Ggw. von Eisensalzen in seiner Intensität der N-Bindung keine Begünstigung, sondern eher eine Abschwächung erfährt, daß ferner außer dem Traubenzucker auch Rohrzucker, Stärke, Milchzucker und Mannit zur Bindung des Luft-N durch das Clostridium als Energiequelle geeignet sind. Bei geringerer Konzentration war die Ausnutzung des Energiematerials eine bessere, als bei höherer. Die durch das Clostridium Americanum herbeigeführte Vergasung des Energiematerials ist eine größere, als die durch das Clostridium Pasteurianum, und damit erklärt sich auch die bessere Ausnutzung des Energiematerials durch das erstere.

N-bindende Clostridien lassen sich nach der vom Vf. angegebenen elektiven Methode, nämlich Impfen steriler Kartoffeln, die mit W. bedeckt sind, aus Boden, vor allem aber aus Samen gewinnen. Es konnten bis jetzt 3 Clostridienkulturen isoliert, durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 80° von vegetativen Zellen befreit und nach dem Auskeimen der überlebenden Sporen durch langsamen Entzug des gebundenen N zur Assimilation des Luft-N gezwungen werden. Die Kulturen stammten aus Lupinen, aus Datteln (sind also subtropischen Ursprungs), aus einer Erde der hohen Dolomitenregionen und aus Erde von Alaska. Damit ist schon die weite Verbreitung der Clostridien aus der hier in Rede stehenden Gruppe dargetan. Bis jetzt ist noch keine Buttersäurebakterienkultur isoliert, der Vf. die Fähigkeit zur N-Bindung nicht wieder anerziehen konnte. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 248—56. 10/1. 1908. [9/11. 1907.] Berlin. Landw.-bakter. Inst. Univ. Göttingen.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Raschig, *Über die Bestimmung des m-Kresols in Kresolgemischen.* Zu den Ausführungen HERZOGS (S. 546) erwidert Vf. folgendes: EGER (S. 405) hat nur behauptet u. bewiesen, daß ein ziemlich großer Phenolgehalt im Kresol sich durch den Kp. kaum verrät; Vf. hat dagegen behauptet und bleibt dabei, daß ein Kresol des Handels, das zum größten Teil zwischen 190 u. 200° destilliert, kaum Phenol u. Xylenole enthält. Die Nitrierung von KAHLBAUMschem m-Kresol ergab 170% Trinitrokresol, das bei 10,4° fest wurde und also 98%ig war. Wenn HERZOG nur 144, bezüglich 149% erhielt, so gibt es dafür nach Ansicht des Vf. keine andere Erklärung, als daß von seiner Vorschrift abgewichen sein muß. Eine 10jährige Erfahrung hat gezeigt, daß immer durch Nitrierung nach Vorschrift des Vf. der m-Kresolgehalt von Kresolgemischen zuverlässig zu bestimmen ist. Namentlich bei der Prüfung des jetzt zu Bedeutung gelangten Kresols vom Kp. 199—204° leistet sie sehr gute Dienste. Da nun unter Umständen an Stelle des jetzt in den Handel kommenden m-kresolreichen auch einmal ein p-kresolreiches Gemisch auftauchen kann, und die Angabe des Kp. in diesem Falle keinen Schutz gewährt, so könnte es sich wohl empfehlen, bei einer künftigen Neubearbeitung des Arzneibuches die Bestimmung des m-Kresolgehaltes obligatorisch zu machen. (Pharmaz. Ztg. **53**. 99—100. 1/2. Ludwigshafen a. Rh.) HEIDUSCHKA.

S. Jellinek, *Die Gefahren des elektrischen Betriebes und Hilfe bei Unglücksfällen durch Starkstrom.* Schon Ströme von 50 Volt u. 0,01 Amp. können gefährlich sein, doch spielen zahlreiche äußere u. individuelle Faktoren mit. Gleichstrom ist gefährlicher als Wechselstrom. Die in den Sicherheitsvorschriften angenommene Gefährlichkeitsgrenze für Gleichstrom sollte auf 300 Volt herabgesetzt werden. Hygienische Starkstrominspektorate sollten errichtet werden. (Elektrochem. Ztschr. **14**. 201—3. Januar. Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Grimmer, *Milchchemie und Molkereiwesen.* Bericht über die Arbeiten auf diesen Gebieten im zweiten Halbjahre 1907. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 57 bis 74. Februar.) RÜHLE.

R. Salvadori und **A. Mazzaron**, *Über das Studium einiger echter Weine aus der Provinz Florenz.* In dieser Vorarbeit haben Vff. zunächst bei 18 notorisch reinen Weinen (15 Rot- und 3 Weißweinen) aus der Provinz Florenz, und zwar bei typischen Weinen wie Chianti, Pontassieve, Ripoli u. a. D^{15}. pyknometrisch, Ge-

halt an A. durch Dest., Trockenextrakt durch $2^1/_2$-stdg. Trocknen bei 100°, Glycerin nach der offiziellen italienischen Methode, die flüchtigen SS. durch Dest. im H_2O-Dampfstrom (ber. als Weinsäure), die Gesamtacidität (ebenfalls als Weinsäure ber.), das Tannin, die Asche, Alkalinität derselben, Gesamt-P_2O_5, sowie das organisch gebundene P_2O_5 (l. in absol. A.) bestimmt. Letzteres ermittelten Vff. nach dem neuerdings zur Best. des Lecithins im Wein benutzten Verf., das darin besteht, den Wein unter 60° zu verdampfen, gegen das Ende der Verdampfung Quarzsand zuzufügen, den Rückstand völlig zu trocknen, dann mehrmals mit etwas w. absolutem A. zu behandeln, zu filtrieren und im A.-Rückstand das P_2O_5 zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde der Rückstand entweder mit HNO_3 oder mit Salpeter und Na_2CO_3 oxydiert, mit Ammoniummolybdat gefällt, in NH_3 gel. und schließlich als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Vff. benutzten zu diesen Bestst. den in Figur 20 abgebildeten

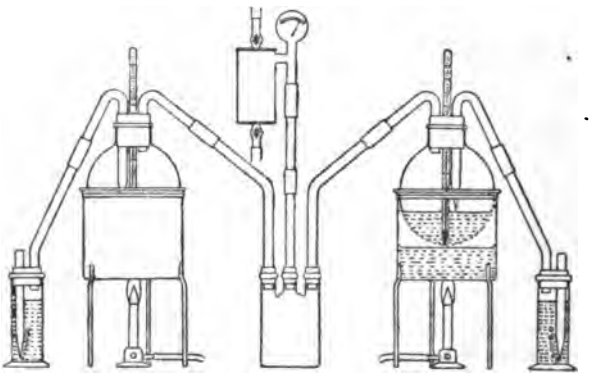


Fig. 20.

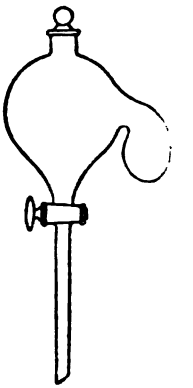


Fig. 21.

App., der zu 2 gleichseitigen Bestst. dienen kann. Die Verdampfung geschah auf dem Wasserbade, in einem gewöhnlichen App. zur Vakuumdest., das Saugen mit einer Wasserluftpumpe; die eintretende Luft durchstrich zunächst durch ein Capillarrohr ein H_2SO_4-Gefäß. Der Druck betrug 15—20 cm, die Temperatur stieg nicht über 55°. Unter diesen Bedingungen ging die Verdampfung ziemlich rasch vor sich, das verdampfende W. sammelte sich in der gemeinsamen WULFFschen Flasche. Trat keine Kondensation von H_2O-Dampf mehr ein, so mischte man den Rückstand mit Quarzsand u. ließ 4 oder mehr Stunden einen trockenen Luftstrom durchstreichen. Zur *Extraktion* mit A. benutzten Vff. den in Fig. 21 abgebildeten *App.*, in dessen seitlichem Ansatz die feste Substanz nach dem Durchschütteln mit A. gesammelt werden kann, um dann z. B. auf dem Wasserbade erwärmt zu werden. Vff. haben das gefundene organische P_2O_5 nicht auf Lecithin, Phosphorglycerinsäure oder dgl. umgerechnet, da die Art der Bindung des organischen P_2O_5 noch nicht sicher gestellt ist. Während die Gesamtmenge des P_2O_5 nur geringe Schwankungen (0,154—0,648 g pro l) aufwies, sind diese weit größer bei dem organisch gebundenen P_2O_5 (0,0114—0,1098 g pro l). Auffallend war, daß durchweg für die Weine von 1905 die Zahlen für das gesamte SO_3 höher waren als für die Weine von 1906. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 54—63. 6/2. 1908. [29/10. 1907.] Florenz. R. Scuola di Pomologia e Orticoltura.) ROTH-Cöthen.

L. Guignard, *Über die angebliche Giftigkeit der ungarischen Bohnen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 480.) Nachzutragen ist folgendes

Das zum *qualitativen Nachweis der Cyanwasserstoffsäure* dienende *Natriumpikratpapier* wird durch Tränken von Filtrierpapier mit einer h. Lsg. von 1 g Pikrinsäure und 10 g krystallisierter Soda in 100 ccm W. hergestellt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 689—94. Dezember 1907.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Ziegler, *Zichorie.* Vf. gibt einige historische Daten über Zichorie, schildert ihre Fabrikation u. chemische Zus. Er bestätigt die vielfachen Angaben, die sich in der Literatur über ihre Zus. vorfinden, mit Ausnahme des beim Röstprozesse entstehenden empyreumatischen Öles. Darüber will Vf. später ausführliche Mitteilungen machen. — Der mittlere Aschengehalt der Zichoriensorten, die vom Vf. untersucht wurden, schwankte sehr erheblich — er betrug im Mittel 7,2%, der Sandgehalt 0,82% —, dasselbe gilt für Rohfaser, Eiweiß u. Feuchtigkeit. Als Mittel der Bestandteile wurde gefunden:

Wasser	Eiweiß	Fette u. Harze	Rohfaser	Asche	N-freie Extraktivstoffe
12,84	6,33	3,74	11,13	7,20	58,76%

(in den Extraktivstoffen 7,93% reduzierender Zucker).

Das folgende Kapitel behandelt die Wirkung der Zichorie auf den Organismus und Volkwirtschaftliches. Vf. hält den Zichoriengenuß für ein „nationalökonomisches Unglück". Fast alle im Handel befindlichen Ersatzmittel des Kaffees sind in jeder Hinsicht besser, als die Zichorie, besonders verdienen vor ihr den Vorzug die im Handel befindlichen, gebrannten Zerealien. (Zentralblatt f. allgem. Gesundheitspflege 27. 32—40. Februar. Berlin-Wilmersdorf.) PROSKAUER.

H. Langbein, *Calorimetrisch-analytische Untersuchung von Kakao.* Bei calorimetrischen Vergleichen von gleichartigen Nahrungsmitteln ist es am richtigsten, die absolut direkt festgestellten Calorien einzusetzen. Vf. hat nun einige Kakaosorten auf diese Weise calorimetrisch verglichen. Hierzu waren erforderlich die Best. von W., Asche, Fettgehalt, N und der Verbrennungswärme von Rohkakao, von entfettetem Kakao und von *Kakaofett.* Die Resultate dieser Bestst. sind folgende:

	Monarch (REICHARDT)	Vero (HARTWICH und VOGEL)	VAN HOUTEN
Wasser	7,90%	6,78%	5,66%
Asche	8,10 „	6,77 „	7,75 „
Fett	13,19 „	27,02 „	29,25 „
Eiweiß	27,44 „	23,19 „	21,63 „
Kohlehydrate	43,37 „	36,24 „	35,71 „
Verbrennungswärme für Grammcalorien:			
Rohkakao	4714,6	5464,5	5616,0
Fett + Eiweiß + Kohlehydrate	5613	6321	6486
Eiweiß + Kohlehydrate	4894	4898	4967
Kakaofett	9469	9456	9460

Die calorimetrische Zerlegung des Reinkakaos in Eiweiß und Kohlehydrate ergibt bei den drei Sorten für 100 Teile folgende Werte:

Monarch	Eiweiß	38,75,	Kohlehydrate	61,25,	Verbrennungswärme	4894
Vero	„	39,02,	„	60,98,	„	4898
VAN HOUTEN	„	37,72,	„	62,28,	„	4967.

Bei der Preisbewertung nach den Calorien darf man nicht die Summe der

letzteren bei den einzelnen Sorten einsetzen, es muß vielmehr der Ursprung der Calorien in Betracht gezogen werden. So stammen von 100 cal. bei:

Monarch	aus Eiweiß 35,	aus Fett 26,	aus Kohlehydraten 39
Vero	„ „ 25,	„ „ 47,	„ „ 28
VAN HOUTEN . .	„ „ 23,	„ „ 49,	„ „ 28.

Vf. kommt nun beim Vergleich zu dem Schluß, daß bei den von ihm angenommenen Preisverhältnissen der Wärmepreis des Eiweißes bei Monarch um 13% billiger, als bei Vero, um 47% billiger, als bei VAN HOUTEN ist. Der stärker entfettete Kakao Monarch ist also nach der Herstammung der Calorien als der eiweißreichste der preiswürdigste dieser drei Sorten, da in ihm das Eiweiß am billigsten ist. Bei dieser Berechnung hat Vf. die Kohlehydrate unberücksichtigt gelassen u. als Fett zum Vergleich *Cocosfett* (Palmin von H. SCHLINCK & Co.) herangezogen. Die Best. der Verbrennungswärme von diesem Rohpalmin ergab im Mittel pro g 9005 cal. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 241—49. 7/2. [9/1.] Niederlößnitz-Dresden.)

HEIDUSCHKA.

F. J. Alway u. **R. M. Pinkney**, *Der Einfluß des Stickstoffperoxyds auf Weizenmehl.* Alle Autoren, welche Unterss. über das *Bleichen von Mehl mittels Stickstoffperoxyd* ausgeführt haben, stimmen darin überein, daß das Bleichen keine merkbaren Veränderungen in der chemischen Zus. des Mehls hervorruft. Dagegen gehen die Ansichten über den Einfluß des Stickstoffperoxyds auf Acidität, Färbung, Absorptionsvermögen, Geschmack, Geruch u. Backfähigkeit stark auseinander. Nach Verss. der Vff. wird die gelbe Färbung von Mehlen durch eine sehr kleine Menge eines im Fett enthaltenen Farbstoffes hervorgerufen. Wenn das Fett entfernt wird, werden die betreffenden Mehlsorten weiß. Durch das Sonnenlicht oder bei der Einw. von Stickstoffperoxyd geht die gefärbte Verb. in eine oder mehrere farblose Verbb. über. Das Fett u. Lsgg. des Fettes gebleichter Mehle sind praktisch farblos. Zu stark behandelte, sogenannte „überbleichte" Mehle sind gelb bis bräunlichgelb gefärbt, u. ebenso sind das Fett oder Lsgg. des Fettes solcher Mehle gefärbt. Beim Bleichen der Mehle mit Stickstoffperoxyd wird die Acidität der Mehle nicht erhöht, wohl aber bei zu starker Behandlung mit dem Agens. Weder das Absorptionsvermögen eines Mehles, noch dessen Glutengehalt wird durch das Bleichen beeinflußt.

Aus gebleichten Mehlen gebackenes Brot unterscheidet sich weder im Gewicht noch in Feinheit, Gefüge, Geruch oder Geschmack von dem aus ungebleichten Mehlen hergestellten Brod; es ist aber in jedem Falle weißer, als wenn ungebleichte hochwertige Mehle verwendet werden. Minderwertige gebleichte Mehle geben Brot von unansehnlicher Färbung. Gebleichte Mehle geben zuweilen nitrithaltiges, andere male nitritfreies Brot. In jedem Falle ist aber der Nitritgehalt des Brotes geringer, als der des Mehles. Es ist möglich, daß durch eine Steigerung der Peroxydmenge die Qualität des Mehles ernstlich beeinträchtigt wird, eine große Menge des Peroxyds beeinflußt aber gleichzeitig die Färbung in ungünstiger Weise. Gebleichte minderwertige Mehle sehen nicht wie Patentmehle aus. Die einander widersprechenden Anschauungen verschiedener Autoren über den Einfluß von Stickstoffperoxyd auf Weizenmehl sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß „überbleichte" Mehle zur Unters. gelangten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 81—85. Jan. Lincoln. Univ. of Nebraska. Lab. of Agr. Chem.) ALEXANDER.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten.* ***Somagen*** ist ein leicht verdauliches, aufgeschlossenes Fleischpräparat, welches alle Salze u. Nährstoffe des Fleisches enthält, ***Caropan*** eine pulverförmige Mischung aus gleichen Teilen Malzextrakt u. Somagen. — ***Spasmosit*** wird ein Zwieback genannt, welcher an Stelle des NaCl Bromsalze enthält. — ***Tannismut*** ist eine Bezeichnung für das Bismutum bitannicum. — ***Tuberkulin-Test*** ist ein diagnostischen Zwecken dienendes Tuberkulinpräparat; bei bestehender Tuberkulose ruft es, ins Auge geträufelt, eine deutliche Rk. am unteren Augenlid hervor. — ***Äthrin*** wird die bisher mit Rhisan bezeichnete Dericinsalbe genannt, welche 5% Menthol-Äthrol, eine in W. l. Mentholdericinseife enthält u. als Schnupfenmittel Anwendung findet. — ***Caprina*** ist ein für Schafe bestimmtes Schutzmittel gegen die Schafpocken, welches von Ziegen gewonnen wird, die vorher künstlich mit Schafpockenvirus infiziert waren. — ***Eucerinum anhydricum*** ist eine Mischung aus 95% Paraffinsalbe und 5 % der aus dem Wollfett abgeschiedenen Oxycholesterinkörper, die, mit der gleichen Menge W. gemischt, eine ***Eucerin*** genannte, weiche, geruchlose Salbengrundlage liefert. — ***Jod-Bensinoform*** ist eine Lsg. von 0,1% Jod in CCl_4. — ***Neocithin*** ist ein Lecithineisenpräparat. — ***Egmol*** ist eine 40% Olivenöl enthaltende, mit Eiweiß hergestellte Emulsion.

Tuberkulose-Diagnostikum wird durch Ausfällen des Tuberkulinum Kochi mit 95%ig. A. u. vorsichtiges Trocknen des Nd. erhalten u. dient zur Anstellung der Ophthalmork. — ***Eunan*** ist ein im wesentlichen aus Kresol, stearinsaurem Na und etwas freiem Alkali bestehendes Kresolseifenpräparat in Tablettenform. — ***Guajacose*** wird die 5% guajacolsulfosaures Ca enthaltende fl. Guajacol-Somatose genannt. — ***Guajadol*** ist das p-Jodguajacol von Mameli u. Pinna. — ***Protoferrin*** ist paranucleinsaures Fe. — ***Alexipon*** ist Acetylsalicylsäureäthylester. — ***Hydropyrin*** ist acetylsalicylsaures Na. — ***Natrium thymico-oxybensoicum,*** als Ersatzpräparat für Pyrenol empfohlen, ist nach Zernik ein mit 0,1% Thymol versetztes Gemisch aus 1 Tl. benzoesaurem u. 2 Tln. salicylsaurem Na. — ***Pyrenol*** ist nach Zernik kein einheitlicher chemischer Körper, sondern ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen benzoesaurem u. salicylsaurem Na mit 0,2% Thymol. — ***Argoferment*** ist ein angeblich aus auf elektrischem Wege hergestelltem kolloidalem Ag bestehendes Präparat. — ***Ostauxin*** ist eine Bezeichnung für paranucleinsaures Ca. — ***Ozonal*** sind Badetabletten für Sauerstoffbäder. — ***Parabismut*** ist paranucleinsaures Bi. — ***Varicin*** wird eine Wismutbinde genannt. — ***Velledol*** ist der wirksame Bestandteil von Viscum album, der gegen Menstruationsstörungen, Arteriosklerose etc. Anwendung finden soll. — ***Antirheumol*** ist eine neutrale, 20%ig. Lsg. von Salicylsäureglycerinester in Glycerin u. verd. A. — ***Aphrodine*** wird in England das Yohimbin-Spiegel genannt. — ***Biocitin*** besteht im wesentlichen aus reinem Lecithin und den Nährstoffen des Eies und der Milch und bildet ein geruchloses, in W. l. Pulver. — ***Cinerol*** ist eine Emulsion aus 4 g Hg und je 20 ccm sterilem Palm- und Sesamöl.

Paratoxin, ein sogenanntes Leberantitoxin, haben Gérard und Lemoine aus Galle durch Einw. verschiedener chemischer Mittel gewonnen u. sowohl subcutan, als auch innerlich gegen die Tuberkulose des Menschen angewandt. — ***Tuberkel-Sosin*** wird nach Klebs durch Ausziehen trockner, 4—6 Wochen autolysierter, entfetteter Tuberkelbazillen mit Glycerin bei 37° u. Fällen des Glycerinauszuges mit Natriumwismutjodid erhalten. — ***Husinol*** ist eine neue Bezeichnung für das Eunan. — ***Antiperiostin*** ist eine 30%ig. Lsg. des Kleinschen Mercurijodcantharidinats

(DRP. Nr. 193219.) — *Carboterpin* ist eine ca. 20%ig. Lsg. von Steinkohlenteer in technischem Terpinol, tiefbraunrote Fl. von nicht unangenehmem Geruch, D. 0,91. — *Carboneol* wird durch Auflösen von Steinkohlenteer in CCl_4 u. Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen; tiefschwarze, dünne Fl. von nicht unangenehmem Geruch, D. 1,328. — *Succinol* ist gereinigtes Bernsteinteeröl. — *Allergen* ist Alttuberkulin von bestimmtem Wirkungswert u. soll zur Vornahme der Ophthalmoreaktion dienen. — *Arsenogen* heißt das nach dem Verf. des DRP. Nr. 192473 dargestellte Präparat, welches ca. 16,4% Fe, 2% P und 14% As in lockerer Verb. mit Paranucleinsäure enthält. — *Arsentriferrol* ist eine schwach alkal., aromatisierte Lsg. von Triferrin u. Arsenogen. — *Decilan* ist eine ‚Formaldehydkaliumoleinatlsg.', eine klare, alkal. reagierende, mit W., A. u. Glycerin mischbare Fl. von angenehmem Geruch u. ca. 6% Formaldehydgehalt. (Pharmaz. Ztg. 52. 935. 6/11; 972. 20/11; 994. 27/11; 1023. 7/12; 1032. 11/12; 1050—51. 18/12. 1907; 53. 26. 8/1; 50. 15/1; 70. 22/1; 79. 25/1; 88. 29/1; 111—12. 5/2. 1908.) DÜSTERBEHN.

E. Salkowski, *Über eine neue Arsen und Phosphor enthaltende Eisenverbindung.* Die Darst. geschah aus der bei Verdauung des Caseins entstehenden *Paranucleinsäure und Arsensäure*, die beide eine *Verb.* liefern, welche aus ihrer Lsg. mit Ferroammoniumsulfatlsg. gefällt wurde. Die neue As und P enthaltende Substanz ist kein Gemisch von arsensaurem Eisen mit paranucleinsaurem Eisen, sondern eine chemische Verb., da sie 1. l. ist in ganz schwacher Sodalsg., u. da 2. beim Dialysieren ihrer schwach alkal. Lsg. sich kein Arsenat im Dialysat nachweisen läßt. Die Verb. ist aber eine sehr lockere; so scheidet sich beim Einleiten von H_2S in die h., salzsaure Lsg. As_2S_3 aus. Im Mittel enthält die Verb. 16,38% Fe, 1,96% P, 14,11% As und 6,6% N. Wird die Verb. mit 0,2%ig. Sodalsg. geschüttelt, so findet man sie am nächsten Tage zu einer klaren, dunkelgoldgelben Lsg. gel. Die schwach alkal. Lsg. bleibt beim Stehenlassen zunächst unverändert, nach einigen bis 8 Tagen trübt sie sich jedoch unter Bakterienentw. und Auftreten fauligen Geruches; sie läßt sich ohne Zers. zum Sieden erhitzen und sterilisieren und ist in diesem Zustande haltbar. Natronlauge zers. die Lsg. des Körpers in Na_2CO_3.

Nach den an Kaninchen angestellten Versa. wird die Verb., in alkal. Lsg. in den Magen gebracht, leicht resorbiert. Der Harn enthält noch nach 12 Tagen As; in den Darmentleerungen war äußerst wenig As nachweisbar. Über die Giftigkeit der Verb., welcher die Firma KNOLL & Co. den Namen *Arsenogen* gegeben hat, will sich Vf. noch eines bestimmten Urteils enthalten. — Eine Mischung des Arsenogens mit dem sogenannten Triferrin (paranucleinsaures Eisen), dem *„Arsentriferrol"*, wird noch auf ihren therapeutischen Wert geprüft. (Berl. klin. Wchschr. 45. 142—44. 27/1. Berlin. Chem. Abt. Patholog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. Rosenthaler und **A. Siebeck**, *Einiges über Extractum ferri pomati.* Gelegentlich der Unters. einiger organischer Eisensalze haben sich Vff. auch mit dem Extractum ferri pomati beschäftigt und nach brauchbaren Identitätsrkk. und quantitativen Äpfelsäurebestst. gesucht. — Zur *Prüfung auf Äpfelsäure* kann man wie folgt verfahren. Man erhitzt eine Lsg. von 1 g Extrakt in 20 g W. einige Minuten mit einem Überschuß von 5%ig., mit einigen Tropfen Essigsäure versetzter Mercuriacetatlsg. (DENIGÈSsches Reagens), bis eine abfiltrierte Probe beim Erhitzen mit dem Reagens keinen Nd. mehr gibt. Das Filtrat bringt man nunmehr von neuem zum Sieden, entfernt die Flamme, versetzt die Fl. mit $KMnO_4$-Lsg. bis zur bleibenden Rotfärbung, entfärbt sie durch H_2O_2 und bringt den Manganschlamm in Lsg. Es bleibt alsdann ein weißlicher Nd. von oxalessigsaurem Quecksilberoxyd ungel. zurück. — Zu einer quantitativen Äpfelsäurebest. läßt sich die DENIGÈSsche Rk. nicht gut verwenden.

Um über die im Extractum ferri pomati enthaltenen Eisenverbb. Aufschluß zu erhalten, haben Vff. 12 g Eisenpulver mit einer Lsg. von 25 g Äpfelsäure in 150 ccm W. so lange auf dem Wasserbade behandelt, bis die Gasentw. aufhörte, das überschüssige Fe darauf abfiltriert und das Filtrat zur Trockne gedampft. Der grünschwarze, amorphe Rückstand (45,75 g) bestand aus einem Gemisch von Ferri- und Ferrosalz, enthielt 26,67% Fe und 11,32% Ferrieisen. Ein Teil der Äpfelsäure war spontan zu *Oxalessigsäure* oxydiert worden. Auch im Extractum ferri pomati ließ sich durch das DENIGÈSsche Reagens die Ggw. von Oxalessigsäure nachweisen. (Pharmaz. Ztg. **53**. 78. 25/1. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

W. L. Yakimoff, *Zur Frage über die Zersetzung des Atoxyls.* Schwache Atoxyllsgg. (1—2%) können sich im Dunkeln ziemlich lange unverändert erhalten; dies gilt auch für stärkere Lsgg. (10%ig.), nur verlangen letztere häufigere Erneuerung. Frische Lsgg. sind vorzuziehen. Die Vorratslsgg. soll man mit k. abgekochtem W. bereiten, unsterilisiert aufbewahren, und zwar vor Licht geschützt. Vor dem Gebrauch muß man die Vorratslsg. auf offenem Feuer 1—2 Min. kochen lassen. Die Alkalisierung der Lsgg. ist zu vermeiden. (Dtsch. med. Wochenschr. **34**. 200—2. 30/1. St. Petersburg. Kais. Inst. f. experim. Med.) PROSKAUER.

A. Goris u. L. Crété, *Über den Wert des Polygonum cuspidatum Sieb et Zucc. als Abführmittel.* Nach PERKIN enthält die Wurzel dieser Polygonumart 2 Glucoside, von denen das eine, das *Polygonin*, sich in Emodin und einen Zucker, das andere in Emodin und Emodinmonomethyläther (?) spalten läßt. Lokalisiert sind die Glucoside im Rinden- und Bastparenchym, in den Markstrahlen und im Mark. Das TSCHIRCHsche Verf. zur Emodinbest. ließ sich wegen der gleichzeitigen Ggw. eines in Alkalien mit brauner Farbe l. Körpers nicht ohne weiteres anwenden. Es erwies sich als notwendig, die M. nach erfolgter Hydrolyse mit sd. Chlf. auszuziehen und erst den Rückstand des Chloroformauszuges zur Best. zu benutzen. Es ergab sich, daß die frische Rinde 0,556%, die getrocknete Rinde 1,200%, das frische Mark 0,629%, das getrocknete Mark 1,40%, das ganze Rhizom, frisch 0,353%, getrocknet 0,676% Emodin enthält. — Die genannte Polygonumart gedeiht im kalten und gemäßigten Klima sehr gut, auch dürfte es durch Kulturen unter gewissen Bedingungen gelingen, die Rinden- und Markschicht auf Kosten des Holzteiles zu verstärken und dadurch den Emodingehalt zu vergrößern. Zu verwenden ist das junge, ganze Rhizom, solange es Bleistiftdicke nicht überschreitet, andernfalls nur die Rinde dieser Rhizome. Die Dosis ist etwa doppelt so groß zu nehmen, als vom chinesischen Rhabarber. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. 698—703. Dezember 1907. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Über eine Beimengung der Senegawurzel.* Vf. fand in 2 Fällen in fein geschnittener Senegawurzel als Verunreinigung ca. 20% zerschnittene Stengelbasen von Polygala Senega. Die Wrkg. der Senega wird hauptsächlich auf die *Saponine* zurückgeführt. Zum *mikrochemischen Nachweis* derselben sind nur 2 Methoden bekannt geworden. Erwärmt man in einer Mischung gleiche Teile kons. H_2SO_4 und A., so entsteht eine rote Färbung, welche nach Zusatz von $FeCl_3$ in Blaugrün übergeht; schließlich entsteht ein Nd., der um so blauer, je mehr Saponin vorhanden ist. Ohne ersichtlichen Grund war der Erfolg dieser Rk. bisweilen negativ. Ferner färbt kons. H_2SO_4 saponinhaltige Gewebe violettrot; hierzu ist zu bemerken, daß diese Rk. erst allmählich eintritt und verschiedene Phasen durchmacht. Erwärmt man das Präparat, so findet eine Rotfärbung gleich statt. Diese beiden Rkk. zeigen, daß die Saponine im Inhalte der Zellen vorkommen, und zwar nicht nur in der Rinde, sondern auch im anormalen Holz und den Mark-

strahlen. Die vorliegenden Stengelteile enthielten nur geringe Spuren von Saponin im Siebteil. Dieser Befund steht gut im Einklang mit der Annahme, daß die Saponine sich in den Blättern bilden und beim Absterben der oberirdischen Teile in die ausdauernde Wurzel wandern. (Pharm. Zentralhalle **49**. 61—64. 23/1.)

HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Kurt Störmer, *Über die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs und ähnlicher Stoffe auf den Boden.* Vf. hatte schon früher dargetan, daß Giftstoffe in letzter Linie eine ertragsteigernde Wrkg. auf den Boden ausüben, wenn man sie einige Monate vor dem Anbau von Kulturpflanzen dem Boden einverleibt. Die Ertragsteigerung ist bewiesen für CS_2, Chlf., Ä., Bzl., H_2O_2, As_2O_3 u. einige metallische Gifte, vom Vf. durch Verss. mit CCl_4, Toluol, Xylol, Phenol, o- u. m-Kresol. Da diese Stoffe schon in sehr geringer Konzentration höhere Pflanzen abtöten, so ist nach ihrer Anwendung im Boden Pflanzenwachstum nur möglich, wenn sie in irgend einer Weise wieder aus dem Boden verschwinden. Dies geschieht bei den flüchtigen Giften durch Verdunstung, bei den Metalloxyden durch Festlegung und bei solchen Stoffen, wie Carbolsäure und Kresole, durch Zers. durch solche Bakterien, die diese Stoffe bei Ggw. von CaO oder Na_2CO_3 als C-Quelle zu benutzen vermögen. Der Benzolring kann dann von einer Reihe von *Bakterien* in gleicher Weise, wie Traubenzucker, als alleinige C-Quelle benutzt werden, wenn er mit ein oder mehreren CH_3- oder OH-Gruppen „belastet" ist. Seine Aufspaltung u. Oxydation erfolgt anscheinend mit größter Leichtigkeit. Rohkulturen mit Toluol, Xylol, Phenol, o- oder m-Kresol, auch Leuchtgas, als alleiniger C-Quelle bei ausschließlicher Ggw. von Mineralstoffen — N als Ammoniumsalz — sind bei Beimpfung mit Boden in geeigneten Nährlagg. daher äußerst leicht zu erhalten, wenn die Konzentration des Giftes anfänglich möglichst niedrig, 1 : 10 000 etwa, gewählt wird.

Für die Oxydation des Ä. in Berührung mit dem Boden spricht die bedeutende Steigerung der CO_2-Produktion. Die bei Anwendung von CS_2 eintretende, übrigens sehr geringfügige Oxydation des Schwefels zu SO_3 (Mineralisierungstheorie) ist, wie die Verss. mit schwefelfreien Mitteln schließen lassen, nicht die hauptsächlichste Ursache jener Ertragsteigerung. Diese ist auf eine N-Wrkg. zurückzuführen, bedingt durch die Abtötung lebenden Plasmas durch die genannten Stoffe. Das Plasma kommt „erst aus dem Stadium des toten N-Kapitals heraus, wenn es zers. werden kann u. dadurch den Pflanzen zugänglich wird". Je nach der Menge des angewandten Giftes, namentlich jener, die leicht flüchtig sind, wird auch die Abtötung der Organismen eine verschiedene sein, u. dies erklärt z. B. die von MORITZ und SCHERPE nachgewiesenen Parallelen zwischen CS_2-Menge u. Ernteertrag. Die Dauer der Wrkg. ist auf die Kompliziertheit der Zersetzungsvorgänge zurückzuführen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 282—86. 10/1. 1908. [10/9.* 1907.] Halle a/S. Botan. Abtlg. u. Vers.-Stat. f. Pflanzenkrankh. in d. agrikulturchem. Kontrollstat.)

PROSKAUER.

Hugo Kühl, *Beitrag zur Kenntnis des Denitrifikationsprozesses.* Vf. legte sich die Fragen vor, welchen Einfluß das anaerobe Wachstum der *Denitrifikationsbakterien* auf den Verlauf der Denitrifikation hat, und wie sich die außerordentlich denitrifizierende Wrkg. des Meeresschlammes erklärt. Nach den vorliegenden Verss. begünstigen anaerobe Verhältnisse die Denitrifikation; das gleiche gilt für die Ggw. gewisser Stoffe, wie Abkochungen von Stroh und von Jauche. Bac. liquefaciens verzögert den Vorgang. Watterde (Meeresschlamm) wirkt stark denitrifizierend, was darauf beruht, daß die Wattbakterien infolge ihrer natürlichen Anaerobiose weniger

legeneriert, in ihrer Wrkg. geschwächt sind. Die Wattproben stammten aus dem Dollartschlick und waren in einer Tiefe bis zu 20 cm unter der Oberfläche entnommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 258—61. 10/1. Magdeburg.) PROSKAUER.

Hugo Fischer, *Ein Denitrifikationsversuch.* Die Ansicht, daß der Denitrifikationsvorgang, wenn er sich stets in dem gleichen, durch Nahrungszufuhr immer wieder ergänzten Medium abspielt, bald zum Stillstand kommt, ist nicht unbedingt richtig. — Die Methode anlangend wird bemerkt, daß für solche Verss. sich die Verwendung von citronensaurem Natrium empfiehlt; erforderlich ist die Ggw. von Asparagin nur bei denitrifizierenden *Bakterien*, die in Reinkultur mit Nitrat-N allein nicht gedeihen, vielmehr organischer N-Nahrung bedürfen und deshalb nur in der amidhaltigen Lsg. KNO_3 zerstören. — Von einer Erzeugung von spezifischen Antikörpern, d. h. von autantagonistischen Stoffen, die man in der Praxis zur Verhinderung von N-Verlusten, sofern solche durch denitrifizierende Bakterien zu befürchten wären, verwerten könnte, kann nach den vom Vf. mitgeteilten Verss. keine Rede sein. Die erzeugte Buttersäure ist der Tätigkeit von anaeroben, nicht der von denitrifizierenden Bakterien zuzuschreiben, und der hier einige Wochen nach Beginn des Vers. beobachtete Stillstand in der Denitrifikation war lediglich durch die gebildete freie S. verursacht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 7. 256—57. 10/1. Charlottenburg. Agrik.-chem. Vers.-Stat. Berlin.) PROSKAUER.

Oswald Schreiner u. **Howard S. Reed**, *Die Fähigkeit von Natriumnitrat und Calciumcarbonat, die Toxizität organischer Verbindungen in Gemeinschaft mit in Kulturlösungen wachsenden Pflanzen herabzusetzen.* Vff. berichten über Verss., die mit in Kulturlsgg. gezogenen Weizenkeimlingen u. Vanillin, Cumarin und Arbutin als toxischen Substanzen ausgeführt wurden. Nach den Ergebnissen dieser Verss. wird die *Toxizität organischer Verbb.* durch die Lebenstätigkeit der Pflanzenwurzeln nur zu einem gewissen Grade herabgesetzt, vorausgesetzt, daß die ursprüngliche Konzentration der Lsg. nicht so stark ist, daß sie den Tod der Pflanzen herbeiführt. Bei diesem Ameliorationsprozesse spielt das Oxydationsvermögen der Pflanzenwurzeln eine mehr oder weniger große Rolle. Dies geht u. a. auch daraus hervor, daß manche Stoffe, wie z. B. Vanillin, in Farbstoffe übergeführt werden. Ein Zusatz von gewissen anorganischen Salzen, wie $NaNO_3$ u. $CaCO_3$, zu Lsgg. toxischer organischer Verbb. hat einen deutlich günstigen Einfluß auf das Pflanzenwachstum. Daß unter diesen Umständen die Zerstörung der toxischen Substanzen durch ein Zusammenwirken der anorganischen Salze mit der Lebenstätigkeit der Pflanze herbeigeführt wird, wurde sowohl durch Kultur-, als auch durch chemische Verss. nachgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 85—97. Jan. Washington. U. S. Dep. Agr., Bureau of Soils.) ALEXANDER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über die Dissoziation der Silicatschmelzen.* (Vgl. Sitzungsber. K. Akad. d. Wiss. Wien **114**. 529—88; C. **1908**. I. 289.) Die Gewinnung von Klarheit über die elektrolytische Dissoziation der Silicatschmelzen setzt die Best. des *Leitvermögens der Silicate* voraus. Für letzteren Zweck benutzte Vf. sowohl horizontale Gefäße ARRHENIUS- wie gewöhnliche vertikale Tauchelektroden. Trotz Beobachtung größter Vorsicht bezeichnet Vf. seine Bestst. beim Labradorit, Orthoklas, Albit, der Hornblende, dem Orthoklas- und Hornblendeglas als provisorische, da zunächst bei der Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeiten zu viele Fehlerquellen

vorhanden seien. Was die Resultate anlangt, so zeigt sich, daß die Leitfähigkeit der Silicate vorwiegend von der Temperatur abhängig ist, bei genügender Hitze werden sie fast ebenso leitend wie verd. Salzlsgg. Der Widerstand der Silicate ist bei hohen, allerdings sehr verschiedenen Temperaturen klein und für alle nahezu gleich. Für einen richtigen Vergleich müssen die Widerstände untereinander bei bestimmten Temperaturen unter oder über dem F. verglichen werden. Auf den Abkühlungskurven ist beim E. entweder ein Knick (Krystallbildung) oder eine um so sanftere Einbiegung vorhanden, je mehr amorph die Schmelze erstarrt, gleiches gilt für das Leitvermögen. Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Temperatursteigerung kann von der Erhöhung des Dissoziationsgrades oder der Ionenbeweglichkeit, also der Bewegungsgeschwindigkeit abhängen; welcher Faktor wirksam ist, läßt sich bei Silicaten nicht feststellen. Erstarren die Körper amorph, so ändert sich die Leitfähigkeit wenig (geringe Abnahme des Dissoziationsgrades), tritt dagegen rasch krystalline Erstarrung ein, so ist die Abnahme der Leitfähigkeit eine scharfe, hier ist wohl die Ionenbeweglichkeit maßgebend, im krystallinen Zustand sind die Ionen weit weniger beweglich als im amorphen. Alle Betrachtungen führen zu der Annahme, daß die Silicate bei hohen Temperaturen elektrolytisch dissoziiert sind. Bei mittlerer Temperatur scheint Orthoklas mehr, Labradorit weniger dissoziiert zu sein als Augit und Hornblende. Bei einer bestimmten nicht zu hohen Vergleichstemperatur scheinen die Silicate um so weniger dissoziiert zu sein, je höher ihr F. ist. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1313—79. [4/7. 1907.*].) ETZOLD.

O. Mügge, *Über die Zustandsänderung des Quarzes bei 570°*. H. LE CHATELIER beobachtete (C. r. d. l'Acad. des sciences **108**. 1046; Bull. Soc. franç. Minéral. **12**. 112) am Quarz bei 570° eine Zustandsänderung. Er wies dieselbe auch in der Zunahme der Zirkularpolarisation (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 264) u. zusammen mit MALLARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 339; Bull. Soc. franç. Minéral. **13**. 123) in der Änderung der Doppelbrechung nach. Da beide Modifikationen optisch einachsig und gleich orientiert sind, war anzunehmen, daß sie sich geometrisch nahestehen, doch war die Symmetrieklasse für den β-Quarz (über 570°) unbekannt. FRIEDELs Ätzverss. waren (Bull. Soc. franç. Minéral. **25**. 112) der Entscheidung dieser Frage nicht günstig, die Unterss. des Vf. (siehe das Original) weisen den β-Quarz entweder der trapezoedrischen Hemiedrie oder der 1. hemimorphen Tetartoedrie zu, von denen die erste wahrscheinlicher ist. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband **1907**. 181—96. Königsberg.) HAZARD.

K. Busz, *Über Kainit von Staßfurt und Carnallit von Beienrode*. Aus der genauen, auch neue Formen anführenden krystallographischen Beschreibung sei das an guten natürlichen Carnallitkrystallen ermittelte Achsenverhältnis 0,59304 : 1 : 0,69758 wiedergegeben. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband **1907**. 115—28. Münster.) HAZARD.

Max Bauer, *Beitrag zur Kenntnis des Laterits, insbesondere dessen von Madagaskar*. Die vom Vf. (N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 192; C. **99**. I. 144) veröffentlichten Resultate der Unters. des Seyschellenlaterits sind fast allgemein bestätigt worden (vgl. VAN BEMMELEN, Ztschr. f. anorg. Ch. **42**. 265; C. **1905**. I. 285). Jetzt konnte Vf. durch von VOELTZKOW in Madagaskar gesammelte Proben seine Anschauungen selbst verallgemeinern und auf ähnliche Vorkommnisse in Indien, Ceylon, Surinam, Australien, den Karolinen ausdehnen. Die chemische Unters. wurde wiederum von BUSZ vorgenommen. Notwendig ist für die Klarlegung der Entstehung des Laterites, daß nicht umgelagertes Material untersucht wird, am besten solches, das noch einen frischen Kern des lateritisch verwitternden Tonerdesilicatgesteines enthält. Es zeigt sich dann stets, daß Hydrargillit und wohl auch

Diaspor eine große Rolle spielen, doch müssen in den Tropen durchaus nicht immer diese Mineralien entstehen, vielmehr ist ihre B. an noch nicht genauer erforschte Bedingungen geknüpft (höherer Grad von Feuchtigkeit). Ton begleitet den Laterit an vielen Stellen. So führt MEIGENs Analyse der eßbaren Erde von Deutsch-Neuguinea (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Monatsber. **1905**. 557; C. **1906**. II. 350) auf ein Gemenge aus Kaolin, Hydrargillit u. Eisenoxyd. Die Frage, was man eigentlich mit dem Namen Laterit zu bezeichnen habe, hält Vf. noch nicht für spruchreif, er schließt sich zunächst der Definition von WARTH an, „Laterit ist verschieden reiner Bauxit, vom reichsten Wocheinit bis herunter zu Arten, aus denen die freie Tonerde vollständig verschwunden ist". Genetische Erörterungen hat in neuerer Zeit HOLLAND veröffentlicht (Geological Magazine [4] **10**. 59; C. **1905**. II. 696). (N. Jahrb. f. Mineral. Festband **1907**. 33—90. Marburg.) HAZARD.

L. Milch, *Über Glaukophan und Glaukophangesteine vom Elek-Dagh (nördliches Kleinasien) mit Beiträgen zur Kenntnis der chemischen Beziehungen der Glaukophangesteine.* Aus dem Gestein wurde mittels KLEINscher Lsg. für die Analyse hinreichendes Material mit nur ganz geringen Verunreinigungen von Epidot und feinsten Eisenhydroxydhäutchen gewonnen. Nach HERZ hat dieser Glaukophan folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe.
52,8	23,3	1,8	2,2	4,9	5,8	6,7	1,7	0,1	99,3.

Gegenüber anderen Analysen fällt der hohe Al_2O_3-Gehalt auf, dem man nur bei dem von KOTO beschriebenen Vorkommen von Shikoku und beim Gastaldit STRÜVERS wieder begegnet. Aus der Interpretation der verschiedenen Analysen ergibt sich folgendes: Wenn man unter der Glaukophanreihe die Natronamphibole versteht, bei denen der Vertikalen die Achse kleinster Elastizität zunächst liegt, u. die sich durch den charakteristischen Pleochroismus in lichten, violetten u. blauen Tönen auszeichnen, so ist allen hierher gehörigen Mineralien die Mol. $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ als charakteristischer Bestandteil, sowie eine Beimischung der Aktinolithmolekel in wechselnder Menge gemeinsam; diese beiden Molekel herrschen im Glaukophan s. str. (Syra). Wird ein erheblicher Teil des Al_2O_3 durch Fe_2O_3 vertreten, so ist das Mineral ein Eisenglaukophan (Lavintsie). Durch reichliches $R^{II}Al_2Si_4O_{12}$ neben den genannten ist der Gastaldit charakterisiert (St. Marcel), zu dem wieder ein Eisengastaldit gehört (Shikoku). Ferner kann sich die Sesquioxydmolekel der Hornblende s. str. $R_2^{II}R_4^{III}Si_8O_{22}$ reichlich am Aufbau beteiligen (Elek-Dagh). Diese letztere Untergruppe hat in dem in Geschieben am Neuenburger See gefundenen Jadeit ein vollständiges Analogon. Der Glaukophan von Elek-Dagh ist in einem Glaukophaneklogit u. Glaukophanschiefer enthalten, zu denen sich noch ein Chloritalbitschiefer gesellt. Von diesen Gesteinen werden durch LINDNER ausgeführte Analysen mitgeteilt, aus denen sich die chemische Verwandtschaft dieser drei Felsarten miteinander und mit den Magmen basischer Ganggesteine ergibt. Ein allgemeiner Überblick läßt schließlich nachweisen, daß die chemische Zus. der basischen Glaukophangesteine neben Gesteinen, die sich von gabbroiden MM. herleiten, auch Umwandlungsprodd. basischer Glieder der foyaitisch-theralithischen Reihe u. basischer Ganggesteine, speziell der Lamprophyre erkennen läßt. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband **1907**. 348—96. Greifswald.) HAZARD.

E. Philippi, *Über Dolomitbildung und chemische Abscheidung von Kalk in heutigen Meeren.* PFAFF hat, gestützt auf Laboratoriumsverss., behauptet (N. Jahrb. f. Mineral. Beilage-Bd. **23**. 529), daß in Meerestiefen, die einem Drucke von 40 bis 200 Atmosphären entsprechen, ganz allgemein Dolomitbildung stattgefunden habe u.

noch stattfinde. Vf. findet diese Behauptung in den von PFAFF angeführten Fällen nicht bestätigt, wagt aber nicht, zu entscheiden, weswegen die im Laboratorium stattfindende Rk. im Meere nicht vor sich geht. Auf Grund der in der Literatur enthaltenen Beobachtungen an Riffkalken, Bohrproben u. Untergrundproben von seichteren Stellen, sowie der eigenen, mit Analysen von PILLOW u. GREINER ausgestatteten Unterss. des durch die Valdivia von der Seinebank heimgebrachten Dretschmateriales gelangt Vf. zu der Überzeugung, daß sich in den heutigen Meeren auf chemischem Wege Kalk abscheidet und Steinkrusten, Konkretionen, sowie das Zement benthogener Kalke bildet. Daneben mögen lokal auch pulverförmige Ausfällungen erfolgen. Fast alle diese Erscheinungen gehen in wärmeren Meeren mit reichem, benthonischem Organismenleben und intensiver Fäulnis vor sich. Die gleichen Prozesse scheinen auch früher hoch über dem Schlammgrunde stattgefunden zu haben, so daß der ungeschichtete Riffkalk, aber auch wohlgeschichtete Kalkbänke, sowie lockeres Pulver in der Schreibkreide auf chemische Sedimentation u. Verfestigung zurückzuführen sein dürften. Im Zusammenhang mit der raschen Verfestigung durch chemische Kalkabscheidung scheint lokal u. vielleicht stets in der Nähe der Oberfläche Dolomitbildung stattzufinden. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband **1907**. 397—445. Jena.) HAZARD.

Ossian Aschan, *Die wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole) der nordischen Süßgewässer*. Ein etwas ausführlicherer Auszug aus der schwedisch geschriebenen Hauptarbeit des Vf. (Finsk. Vetensk. Soc. Bidrag **1906**. Sept. 1—176) als der hier bereits referierte (Ztschr. f. prakt. Geologie **15**. 56; C. **1907**. I. 1146). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 172—88. 6/2.) ETZOLD.

Ed. Sarasin, C. E. Guye und **J. Micheli**, *Über die Radioaktivität der Quelle von Lavey-les-bains*. Es wird die Radioaktivität des Quellwassers nach der von SUEY modifizierten ELSTER und GEITELschen Methode bestimmt. Die ursprüngliche Radioaktivität (extrapoliert auf den Moment der Probenahme) wird im Mittel mehrerer Verss. zu 11,0 MACHschen Einheiten gefunden. Demnach gehört die Quelle zu den am stärksten radioaktiven Quellen der Schweiz. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 36—44. 15/1. 1908. [15/10. 1907.] Genf. Physik. Univ.-Lab.) BRILL.

F. Rinne und **H. E. Boeke**, *El Inca, ein neues Meteoreisen*. Das im Hinterlande von Iquique gefundene, von KRANTZ (Bonn) erworbene und bei KRUPP in Platten geschnittene, anfänglich 320 kg wiegende Eisen ist ein nach dem Oktaeder schaliges Eisenkorn mit Kamasit, Taenit und Plessit (unigranes hypeutrop-lakunitisches Meteoreisen des einen Vf. [N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. I. 122; C. **1905**. II. 649]). HALBACH fand 90,734 Fe, 8,200 Ni, 0,220 Co, 0,234 P, 0,001 S, 0,243 C, 0,345 Cr. $D^{20,5}$. 7,64. Bezüglich der strukturellen Verhältnisse siehe das Original. In einem experimentellen Teil wird zunächst mit Hilfe eines sich aus den Unterss. TREITSCHKEs und TAMMANNs (Ztschr. f. anorg. Ch. **49**. 320; C. **1906**. II. 211) ergebenden Diagramms die Entstehungs- und Umwandlungsgeschichte des Troilits in den Meteoreisen verfolgt. Danach scheiden sich aus einer Ni-haltigen, Fe-reichen Eisen-Eisensulfidschmelze, wenn der Sulfidgehalt ein gewisses geringes Maß überschreitet, zunächst Eisenkrystalle mit etwas Sulfidbeimischung aus, dann sondern sich in der Restschmelze fl., an Sulfid reiche Tropfen emulsionsartig aus, die als Troilitkugeln bei Erreichung der eutektischen Zus. erstarren. Inwieweit die Troilitsphäroide dem Eutektikum Ni-haltiger Eisen-Eisensulfidschmelzen entsprechen, ist zunächst nicht zu sagen, da sehr wohl das Fe teilweise gewandert sein kann. Wenn nach RINNE (l. c.) der *Troilit* die jüngste B. aus dem Schmelzfluß darstellt, aber doch älter ist als das Kamasit-Taenit-Plessitgefüge, so erklärt sich das aus einer

später erfolgten Umkrystallisierung, an der der Troilit nicht teilnahm. Käufliches Schwefeleisen erleidet in festem Zustande bei ca. 130° eine sich in deutlicher Wärmetönung und Volumenänderung kundgebende Zustandsänderung, und auch Troilit liegt bei niedriger Temperatur in einem α-, bei höherer als ca. 140° in einem β-Zustande vor. An rein dargestelltem Schwefeleisen ließ sich jene Zustandsänderung nicht nachweisen. Als Grund dieses scheinbaren Widerspruchs ergab sich die Eisenbeimengung im käuflichen Schwefeleisen. Es stellte sich durch zweckentsprechende Verss. heraus, daß Eisensulfid u. Eisen bei 138° Mischkrystalle mit maximal 7% Eisengehalt bilden, die ohne Temperaturintervall, also ohne Konzentrationsänderung, bei 138° einen Modifikationsumschlag erleiden. Durch geringeren Eisengehalt erniedrigt sich die Umschlagstemperatur, es tritt ein Umwandlungsintervall auf, die Modifikationsänderung wird mehr und mehr verzögert und bleibt schließlich aus. Wenn also reines Eisensulfid die Umwandlung nicht zeigt, so war dieselbe für den Troilit mit 96,33% FeS, also weniger als 7% Fe, noch zu erklären. Experimentell wurde ausgeschlossen, daß hierfür an Ni-Beimengung gedacht werden könnte, dagegen ergab sich, daß C dem Fe entsprechend, aber wesentlich energischer wirkt, u. daß mit seiner durch Umschmelzen abnehmenden Menge das Schwanken der Umwandlungstemperatur zu erklären ist. Um die von BERWERTH (S. 164) beobachtete Metabolisierung zu studieren, wurde das Incaeisen 4—14 Stdn. bis 1300° erhitzt, dann hatte der Kamasit der Balken die von BERWERTH beobachtete Fetzenstruktur angenommen, der vorher schwach entwickelte Taenit hatte sich vermehrt, war aber aus dem Kamasit-Taenitgemisch des Plessits ausgewandert. Die früheren Plessitfelder bestehen wesentlich aus Kamasit vom Aussehen des Fetzenkamasits der Balken. Nickelreicher Nickelferrit kann also in wenigen Stunden um mehrere Millimeter wandern, u. die Struktur plessitführender Meteoreisen ist nach alledem durch Umkrystallisieren im festen Zustande des Materials zustande gekommen, weil Plessit unter dem Schmelzbereich bereits verschwindet. Da sich nun auch für den Kamasit und Taenit aus dem Altersverhältnis zu den SCHREIBERS-REICHENBACHschen Lamellen dasselbe ergibt, verdanken die lakunitischen, durch Kamasit, Taenit und Plessit gekennzeichneten Meteoreisen ihr Gefüge einem Umstehen, wie sich denn auch bei technischen Eisen ein Umkrystallisieren im festen Zustande sowohl vorwärts wie rückwärts leicht bewerkstelligen läßt. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband **1907**. 227—55. Hannover.) HAZARD.

Analytische Chemie.

William A. Bone und **Richard V. Wheeler**, *Eine richtige Form eines gasanalytischen Apparates für gewerbliche und andere Zwecke.* Vff. besprechen eingehend an der Hand einer Skizze den schon von BONE (Proceedings Chem. Soc. **97/98**. Nr. 197. 154; C. **99**. I. 84) beschriebenen, neuerdings mit einigen kleinen Modifikationen versehenen App. Sie stellen folgende Anforderungen an einen für gewerbliche Zwecke verwendbaren gasanalytischen App.: 1. Genauigkeit der Messung bei konstanter Temperatur im Eudiometer. — 2. Die Möglichkeit zur Ausführung einer Explosionsanalyse von Gasgemischen mit einem Überschuß von Luft oder O. — 3. Absorptionsgefäße, welche die Verwendung von kleinen Mengen frischer Reagensien gestattet. — 4. Schnelle Ausführbarkeit der Operationen. — 5. Verwendbarkeit bei den verschiedensten Gasen. — 6. Einfachheit und Bequemlichkeit der Handhabung. Vff. sind der Ansicht, daß ihr App. vollständig diesen Anforderungen genügt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 10—12. 15/1. 1908. [9/12. 1907.] Leeds.) HEIDUSCHKA.

M. Barberio, *Über den Wert der Leoschen Methode für die Bestimmung der Acidität der monometallischen Phosphate im Mageninhalte.* Die Leosche Methode (Zentralblatt f. med. Wiss. **27**. 481; C. **89**. II. 268) beruht darauf, daß sich bei Ggw. von HCl durch Zusatz von $CaCO_3$ zum Magensafte $CaCl_2$ bildet u. daß das saure Phosphat dann doppelt so viel NaOH zur Neutralisation gebraucht, als vorher; Fettsäuren oder Milchsäure müssen vorher durch Behandlung mit Ä. aus dem Magensafte entfernt werden. Vf. prüfte das Verf. nach, und kam zu dem Schlusse, daß der Leoschen Methode Fehler anhaften und daß auch der empfohlene Zusatz von $CaCl_2$ die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode nicht zu erhöhen vermag. Das Verf. hat nur bei positiven Fällen einen gewissen Wert, bei negativen dagegen (bei welchen der Nachw. der sauren Phosphate nur durch komplizierte, daher in der klinischen Praxis unanwendbare chemische Verff. möglich ist), reicht es nicht aus. Sogar da, wo die Rk. positiv ausfällt, herrscht eine Unsicherheit darüber, ob man die restierende Acidität den sauren Phosphaten oder aber den als schwache SS. wirkenden Proteinsubstanzen zuzuschreiben hat. (Dtsch. med. Wochenschr. **34**. 104—5. 16/1. Neapel. Chem. Inst. d. Univ.) Proskauer.

E. Schürmann u. W. Scharfenberg, *Zur Analyse von Weißmetallen und ähnlichen Legierungen.* Das Verf. von Clarke (Chem. News **31**. 124. [1870]) zur *Trennung von Sb u. Sn* aus stark oxalsaurer Lsg. ist von Rössing (Ztschr. f. anal. Ch. **41**. 1. [1902.]), Ratner (Chem.-Ztg. **26**. 873; C. **1902**. II. 1014) u. Henz (Ztschr. f. anorg. Ch. **37**. 46. [1904.]) bearbeitet worden; dagegen sind die Bedingungen für die *völlige Ausfällung des Sn* aus dem oxalsäurehaltigen Filtrate noch nicht untersucht worden. Dies haben Vff. getan. Sie verfahren folgendermaßen: 1 g der Legierung wird mit 10 ccm HCl (1,12) und Br gelöst; nach dem Vertreiben des überschüssigen Br im CO_2-Strom wird eine Lsg. von 3—4 g Weinsäure hinzugefügt und ammoniakalisch gemacht. Nun werden Sn, Sb, As von Cu, Pb u. s. w. nach Finkener getrennt, die Fällung zweckmäßig wiederholt und im Filtrat nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 u. Erwärmen auf 60° mit H_2S: Sn, Sb und As gefällt. Der Nd. wird wieder in wenig Bromsalzsäure gelöst, mit NH_3 genau neutralisiert, sofort mit 5 g Oxalsäure versetzt u. auf etwa 400 ccm verd. In der Siedehitze wird H_2S eingeleitet (etwa 1 Stunde lang) und der Nd., der auch das As enthält, heiß filtriert. Das Filtrat wird nun ammoniakalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und in der Siedehitze 3 Stdn. H_2S eingeleitet. Die Fl. muß stets schwach essigsauer sein. Nach dem Absitzen in der Wärme wird filtriert, mit h., $(NH_4)_2SO_4$-haltigem W. ausgewaschen, der Nd. bei 120° getrocknet und mit HNO_3 in SnO_2 übergeführt. Da das Filtrat keine nichtflüchtigen Stoffe mehr enthält, so ist das erhaltene SnO_2 ohne weiteres rein. Der Nd. des Sb-Sulfids ist nochmals in Bromsalzsäure zu lösen und die Trennung zu wiederholen. Das so gereinigte Sb-Sulfid wird mit Na_2S-Lsg. gelöst u. das Sb elektrolytisch gefällt, wobei etwa vorhandenes As sich bei den eingehaltenen Bedingungen nicht mit ausscheidet. Liegt Hartblei vor, so wird mit HNO_3 und Weinsäure gelöst und die Hauptmenge des Pb als Sulfat abgeschieden. Mit dem Filtrat hiervon ist dann, wie angegeben zu verfahren. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 270—74. Abt. 5. [allgem. Chemie].) Rühle.

A. Caffin und F. Dhuique-Mayer, *Beitrag zur Analyse des Ferrochroms mit hohem Kohlenstoffgehalt.* Vff. teilen ihre Erfahrungen in bezug auf die Analyse des Ferrochroms mit. Die Cr-Best. bietet keine Schwierigkeiten; das mittels Na_2O_2 erhaltene Chromat wird mit Hilfe der Mohrschen Fl. und $KMnO_4$-Lsg. titrimetrisch bestimmt (vgl. Campredon, Guide du chimiste mét. et de l'essayeur, S. 242). — Folgende *Kohlenstoffbest.* (vgl. Jaboulay, Revue générale de Chimie pure et appl.

6. 210; C. 1903. II. 148) sichen Vff. vor: Ein Gemisch von 0,25 g fein gepulvertem Ferrochrom und 1,5 g PbO_2 wird in einem Porzellanschiffchen (9 cm lang, 2 cm breit) in die Mitte eines Porzellanrohres gebracht und im O-Strom (ca. 2 Bläschen in 1 Sekunde) verbrannt. Die Verbrennungsgase gehen durch 3 birnenförmige, ca. 100 ccm fassende Waschflaschen, deren Einleitungsrohr unten siebartig durchlöchert ist, sie enthalten eine frisch bereitete Mischung von gleichen Volumina 10%ig. $BaCl_2$-Lsg. und Ammoniak von 22°. Nach 3—4 Stunden ist die Verbrennung vollendet, nach 4—5 Stunden unterbricht man die Operation. Um das neben dem $BaCO_3$ entstandene carbaminsaure Ammonium zu zersetzen, erwärmt man die Absorptionsgefäße 2 Stunden auf dem Wasserbade, dann wird das gesamte $BaCO_3$ abfiltriert, in HCl gelöst und das Ba als $BaSO_4$ bestimmt. — Vff. fanden, daß die *Eisenbestst.* nach der üblichen Titrationsmethode mit $KMnO_4$ infolge der Anwesenheit von organischer Substanz immer zu hoch ausfallen. Sie führten daher die Best. wie folgt aus: 0,5 g fein gepulvertes Ferrochrom werden mit 5 g Na_2O_2 in einem Nickeltiegel geschmolzen, das Fe mit H_2SO_4 aufgenommen, durch NH_3 gefällt, wieder in HCl gelöst und wieder durch NH_3 gefällt, der Nd. getrocknet, fein gepulvert 3 Stunden bis zur Rotglut erhitzt, dann mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen, mit HCl aufgenommen und nach der Reduktion durch Zn mit $KMnO_4$-Lsg. titriert. (Moniteur scient. [4] 22. I. 88—91. Februar.) HEIDUSCHKA.

Rudolf Woy, *Zur Handelsanalyse des Natriumsulfats.* Die (zeitsparende) Methode des Vfs. beruht auf der Beobachtung, daß beim Glühen des Sulfats bis zur Gewichtsgleichheit das gesamte Fe als Oxyd verbleibt, die freie S. entweder ganz oder bis auf zu vernachlässigende Spuren verschwindet, hierbei aber durch die Schwefelsäure ein wechselnder Teil des NaCl zu Na_2SO_4 zers. wird. In den meisten Fällen ist der Tonerdegehalt so geringfügig, daß er ganz zu vernachlässigen ist, d. h. der durch NH_3 erhaltene Nd. ganz als Fe_2O_3 in Rechnung gestellt werden kann. Das Fe ist zu mehr wie 9/10 im Sulfat als Oxyd vorhanden, und da es sich normalerweise nur überhaupt um Mengen bis etwa 0,3% Fe_2O_3 handelt, kann der als Oxydul vorhandene Teil ebenfalls vernachlässigt und alles Fe als in Oxydstufe vorhanden eingesetzt werden. — Der Analysengang ist der folgende:

1. 2 g Substanz werden in etwa 50 ccm (lauem) W. gelöst und mit 1/2-n. Lauge, Phenolphthalein als Indicator, bis zur bleibenden Rötung titriert. Verbrauchte ccm × 1,001 (log 00033) = % freies SO_3 (einschließlich des an Fe gebundenen SO_3). In derselben Lsg. bringt man die Phenolphthaleinrötung durch Einhauchen eben zum Verschwinden und titriert nunmehr nach Zusatz von Kaliumchromat NaCl nach MOHR. Verbrauchte ccm 1/10-n. Silberlsg. × 0,2925 (log 46613) = % NaCl. — 2. 2 g Substanz werden in einem Platintiegel über mittlerer Bunsenflamme bis zur Gewichtsgleichheit geglüht, wozu etwa 20 Minuten genügen. Der gewogene Glührückstand, der sich leicht aus dem Tiegel herauslöst, wird in etwa 50 ccm W. gelöst und mit 1/2-n. Lauge, Phenolphthalein als Indicator, titriert. Trotz des fein verteilten rötlichen Eisenoxyds sieht man den Umschlag sehr scharf, er tritt entweder schon beim ersten, meist beim zweiten Tropfen ein, so daß die noch vorhandene freie S. bei der nachfolgenden Berechnung ganz außer Betracht bleiben kann. Nunmehr filtriert man durch ein kleines Filterchen ab, wäscht den Rückstand aus, bringt die Phenolphthaleinrötung, sofern sie noch nicht von selbst verschwunden sein sollte, durch Einhauchen zum Verschwinden und titriert das verbliebene NaCl. Die Differenz dieser Best. zu der unter 1. ausgeführten gibt das beim Glühen in Na_2SO_4 umgewandelte NaCl. Diese Differenz NaCl × 1,215 (log 08459) = % abzusiehendes Na_2SO_4. — 3. In 10 g wird wie bei LUNGE (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, S. 351) Unl., Fe_2O_3 (+ Al_2O_3), CaO und MgO bestimmt. — 4. Berechnung des Na_2SO_4: Vom Glührückstand sind abzusiehen:

Unl., Fe_2O_3, $CaSO_4$, das unter 2. ermittelte NaCl, das aus den NaCl-Bestst. 1. bis 2. enthaltene, in Na_2SO_4 umgewandelte NaCl. Der Rest ist das ursprünglich im Prod. enthaltene neutrale Natriumsulfat und das in Na_2SO_4 umgewandelte $NaHSO_4$ der Probe. Will man letzteres getrennt angeben, so berechnet man Fe_2O_3 als $Fe_2(SO_4)_3$, Faktor 2,501 (log 39814), zieht die an Fe_2O_3 gebundene Menge SO_3 von der ermittelten freien S. ab und berechnet den Rest auf Na_2SO_4, bezw. $NaHSO_4$. % SO_3-Rest × 1,7757 (log 24936) = % Na_2SO_4, % SO_3-Rest × 1,5004 (log 17619) = % $NaHSO_4$. Nach Abzug des ersteren Wertes vom Na_2SO_4-Rest erhält man den wirklichen %-Gehalt der Probe an Na_2SO_4.

Vf. erläutert die Methode an einer Probe Natriumsulfat für eine Glashütte. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 30—31. 30/1. 1908. [5/12. 1907.] Breslau.) BLOCH.

M. Busch und **G. Blume**, *Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure.* Wegen der Schwerlöslichkeit, des guten Krystallisationsvermögens und der großen Beständigkeit ist das *Nitronpikrat*, $C_{20}H_{16}N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, besonders für die quantitative Best. der Pikrinsäure geeignet; selbst in einer Pikrinsäurelsg. von 1 : 250000 erfolgt noch Fällung. — Um das Nitronpikrat in gut filtrierbarer Form zu erhalten, muß man in sd., nicht zu konzentrierter Lsg. fällen; der Nd. bildet dann zitronengelbe Nädelchen, vorausgesetzt, daß die Lsg. nicht mehr als 1 g Pikrinsäure im l enthält. Zur Ausführung der Best. säuert man die zu untersuchende Lsg. — ca. 0,2 g Pikrat auf 150 ccm W. — mit 1—2 ccm verd. H_2SO_4 an, erhitzt zum Sieden, gießt 10 ccm 10%ige Lsg. von Nitron in 5%iger Essigsäure langsam ein, läßt abkühlen, saugt ab, wäscht mit 50—100 ccm k. W. nach und trocknet 1 Stunde bei 110°. Das gefundene Gewicht $G \times \frac{229}{541}$ ergibt die vorhandene Menge Pikrinsäure. — Da Nitronpikrat auch in A. swl. ist, kann man eventuell in A. lösen u. nach dem Ansäuern mit W. auffüllen; selbst in 50%igem A. wurde noch eine annähernd richtige Zahl erhalten. — Zu benutzen ist die Methode nur in Abwesenheit von HBr, HJ, Chlor- und Überchlorsäure, HNO_2, HNO_3 sowie Chromsäure. (Ztsch. f. angew. Ch. 21. 354—55. 21/2. [20/1.].) JOST.

Demetrius Gazis, *Über die Unterscheidung verschiedener Pflanzeneiweißarten mit Hilfe spezifischer Sera.* Pflanzliche *Eiweißarten* lassen sich unter Berücksichtigung bestimmter quantitativer Verhältnisse durch das biologische Verf. differenzieren. Entsprechend der entfernteren oder näheren Verwandtschaft der verschiedenen Pflanzeneiweißstoffe zeigten sich schwächere oder stärkere Rkk. Das Eiweiß der Tiere ist schwerer auf biologischem Wege zu differenzieren, wie das der Pflanzen. Untersucht wurde das Eiweiß von Roggen, Gerste, Weizen, Reis, Mais, Bohnen, Linsen, Erbsen u. Rübsamen. (Berl. klin. Wchschr. 45. 358—60. 17/2. Athen. Lab. des med. poliklin. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Walter E. Mathewson, *Über die analytische Bestimmung des Gliadins.* Die Verss. des Vf. führten zu folgenden Ergebnissen: Wenn bei den angewandten (Patent-) Mehlen anstatt, wie üblich, 16 g nur 4 g auf 100 ccm verd. A. gewonnen wurden, so wurden 8—17% N-haltige Substanz mehr extrahiert. Nach 6-stündig. Trocknen im Wasserofen werden bei der Extraktion mit kaltem Lösungsmittel 10—20% weniger Gliadin erhalten als vorher, dagegen sind bei Anwendung von heißem Lösungsmittel die Zahlen nur wenig niedriger. Reines Gliadin bleibt nach der gleichen Behandlung in verd. A. l. Glutenin zeigt keine Tendenz, Gliadin aus dessen alkoh. Lagg. durch Absorption oder durch B. einer festen Lsg. zu entfernen. Propylalkohol von konstantem Kp. (70 Gew.-%) scheint bei der Extraktion keine genaueren Resultate zu geben, als die anderen Lösungsmittel. Wasserfreies Phenol

löst aus Mehl eine erhebliche Menge Proteinsubstanz. Die gelöste Substanz ist aber kein reines Gliadin, auch kein Gemisch von Gliadin mit nur einem anderen Protein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 74—81. Jan. 1908. [18/10. 1907.] Kansas State Agr. Coll.) ALEXANDER.

Leonhard Wacker, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargröße von Kohlehydraten.* (Qualitativer Nachweis von Aldehyden, Alkoholen und Kohlehydraten.) *p-Phenylhydrazinsulfosäure* liefert mit aliphatischen Aldehyden u. Alkoholen in verd. Lauge bei Luftzutritt intensiv rote, ll. Farbstoffe. Da die Nuancen derselben bei Verwendung verschiedener Kohlehydrate sehr wenig variieren, so kann man die erhaltenen Färbungen bezüglich ihrer Stärke vergleichen. Dabei zeigt sich, daß die Intensität der Farbe molekularer Mengen konstant ist, d. h. die Farbstärke nimmt ab mit steigendem Mol.-Gew.; ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist der Größe des Mol.-Gew., d. h., daß hochmolekulare Verbb. langsamer reagieren; schließlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration, die konzentrierteren Lagg. ein u. derselben Substanz färben sich rascher. — In bezug auf die Empfindlichkeit der Rk. gegenüber Substanzreihen verschiedener Konstitution lassen sich 4 Klassen unterscheiden. 1. Bei niedrig molekularen Aldehyden, wie Form- und Acetaldehyd, erfolgt die Rotfärbung sofort; man kann mittels dieser Rk. solche Aldehyde noch in $^1/_{20—30\,000}$ einer n.-Lsg. nachweisen. Beim Stehen wird die Färbung durch Autoxydation stärker. 2. Mehrwertige Alkohole (desgl. Substanzen, die zwei oder mehrere Alkoholradikale enthalten, z. B. Weinsäure) sind noch in Verdünnungen von $^1/_{2000}$-n. deutlich nachweisbar. Die Rotfärbung tritt nicht sofort ein, sondern, je nach der Molekulargröße, z. B. nach 15 Minuten; sie wird gleichfalls durch Autoxydation stärker. 3. Für primäre, einwertige Alkohole ist die Empfindlichkeitsgrenze $^1/_{200}$-n. 4. In stärkerer Konzentration reagieren Aceton, Milchsäure, Citronensäure, auch Harn und Eiweißkörper; bei letzteren ist die Rk. wegen ihres großen Moleküls weniger empfindlich. — Die bei 2 u. 3 mit Sicherheit nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten lassen die Methode geeignet erscheinen zur Best. des Moleküls solcher Glieder der erwähnten Körperklassen, deren Mol.-Gew. wegen unzureichender Methoden bisher nicht ermittelt werden konnte. — Ein Verf. zur Kontrolle der gefundenen Werte bietet der Abbau der Substanz, z. B. der Kohlehydrate zu einfachen Hexosen, der Pentosane zu Pentosen. Man braucht dann nur festzustellen, wieviel mal die Farbstärke des Abbauprod. gegenüber der gleichen Menge Ursubstanz zugenommen hat; diese Zahl, mit welcher man das Hexose-, bezw. Pentosemolekül multiplizieren muß, um das gesuchte Mol.-Gew. zu erhalten, nennt Vf. *Inversionsquotient.* — Für die qualitative Unters. setzt man zur Suspension von p-Phenylhydrazinsulfosäure in W. die zu prüfende Substanz und starke NaOH; die Rotfärbung erfolgt nach einiger Zeit von oben her. — Zur Mol.-Gew.-Best. gibt man in eine Serie von Pulvergläsern je 0,25 g Phenylhydrazinsulfosäure, die Lsg. oder Suspension der Substanz in 100 ccm W. und 15 ccm 33%ige NaOH und läßt 10—12 Stunden stehen. Ein keine Substanz enthaltender Kontrollansatz (bei jeder Versuchsreihe) darf nur gelblich, nicht rot werden. Das Vergleichen der entstandenen Färbungen geschieht in den Röhren eines colorimetrischen App. oder in gleich weiten Reagensgläsern. — Der bei Verwendung von *Glycerin* erhaltene Farbstoff bildet (unrein) ein violettes Pulver; l. in W. mit gelbroter Farbe; die Lsg. färbt sich durch HCl dunkelrot, durch Lauge blaustichigrot. Die Lsg. + HCl wird beim Kochen unter Gasentw. heller und dann durch Lauge nicht mehr rot. — Vf. illustriert die besprochenen Sätze durch eine Fülle tabellarisch zusammengestellter Vers. — Lactose, Maltose oder Saccharose durch 2stdg. Erhitzen mit 2%iger HCl invertiert, zeigt doppelt so starke Färbekraft wie vorher (Disaccharid = 2 Hexosemoleküle); ebenso läßt sich der Zerfall

des Trisaccharids Raffinose verfolgen. — Die Ermittlung des Mol.-Gew. von Polysacchariden geschieht durch Vergleich mit Maltose. — Als sicheres Resultat ist aus den angeführten Versuchsreihen zu entnehmen, daß dem *Erythrodextrin* die Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$, dem *Amylodextrin* die Formel $C_{36}H_{60}O_{30}$ zukommt; die *Stärke* unterscheidet sich vom Amylodextrin vielleicht nur durch den Wassergehalt. — Das uni., indifferente Kohlehydrat, die Cellulose, reagiert gleichfalls mit p-Phenylhydrazinsulfosäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 266—75. 8/2. [20/1.] Berlin. Experim.-biolog. Abt. d. Pathol. Inst.) JOST.

O. Anselmino, *Zur Prüfung von Saccharum Lactis. Milchzucker* wird im Gegensatz zu Rohrzucker durch die Invertase der Bierhefe nicht invertiert und also auch nicht vergoren. Durch diesen Unterschied läßt sich die Verfälschung von Milchzucker mit Rohrzucker (und Traubenzucker) qualitativ und quantitativ nachweisen. Vf. hat Verss. mit einer großen Zahl von Preßhefesorten angestellt, alle gaben gut übereinstimmende Resultate, und er stellt die Forderung auf, daß die mit 0,2 g frischer Preßhefe versetzte Lsg. 1 = 10 bei 20—30° innerhalb zweier Tage keine Entw. von CO_2 erkennen lassen darf. Die entstehende CO_2 kann man entweder durch Barytwasser nachweisen oder mittels eines Gärungssaccharometers (nach EINHORN), das man zur quantitativen Ermittlung des Rohrzuckergehaltes durch Vergärung von Rohrzuckerlsgg. bekannten Gehaltes eicht. Die auf den käuflichen Saccharometern angebrachte Skala ist für Rohrzucker nicht gültig und bedarf folgender Korrektur: Bei Normalbedingungen (0°, 760 mm) sind 0,1 g Traubenzucker = 0,0489 g CO_2 = 24,88 ccm, 0,1 g Rohrzucker = 0,0506 g CO_2 = 25,73 ccm. Es lassen sich auf diese Weise ohne Schwierigkeit 2—3% Rohrzucker und auch weniger im Milchzucker nachweisen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 99—101. 6/2. Greifswald.) HEIDUSCHKA.

A. Bolland, *Über die Aloinreaktion des Oxyhämoglobins.* (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 196; C. **1907**. II. 746 und 2085.) Vf. berichtet über die Rk. des Aloins, das in alkoh. Lsg. mit Terpentinöl in Ggw. von Hämoglobin eine rosenrote, bezw. violettrote Färbung gibt (vgl. SCHÄR, C. **1900**. I. 630; II. 214), während Aloinlsg. mit Hämoglobin ohne Terpentinöl keine Farbenrk. liefert. Um bei Blutunterss. mittels der Aloinrk. das Hämoglobin neben denjenigen Ferroverbb. nachweisen zu können, die ähnlich wie Hämoglobin die Aloinlsg. erst nach Terpentinölzusatz röten (analog wie bei der Guajacrk.), empfiehlt Vf. auch hier Zusatz von Citronensäure: Das corpus delicti wird mit 1 ccm kons. NH_3 24 Stdn. lang befeuchtet, NH_3 an der Luft verdunsten gelassen, mit 3—4 ccm H_2O aufgenommen, auf ein kleines Vol. eingedampft, mit 2,6 ccm 0,06%ig. Citronensäurelsg. angesäuert und hierauf 1 ccm einer 0,1%ig. Aloinlsg. und 1 ccm Terpentinöl zugesetzt. Erscheint nach 10—15 Min. die Aloinfärbung, so ist sie dem *Hämoglobin* mit Ausschluß der bewußten Ferroverb. zuzuschreiben. — Im Gegensatz zur Guajacrk. versagt die Citronensäure ihre Dienste in Ggw. von Fe-Verbb., die direkt mit der Aloinlsg. ohne Terpentinöl die Aloinrk. geben (Eisenammoniumsulfat- und $FeCl_3$-Lsgg.); das übrige Verhalten der Aloinrk. ist ganz analog der Guajacrk. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 441—48. Mai 1907. Tarnopol. Lab. der Staatsoberrealschule.) VOLLAND.

F. Willy Hinrichsen u. Erich Kedesdy, *Untersuchungen über Eisengallustinten.* VII. Mitteilung. *Über die jodometrische Bestimmung von Gerb- u. Gallussäure.* In Fortführung früherer Arbeiten von ROTHE u. HINRICHSEN, HINRICHSEN und der Vff. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **24**. 278 u. **25**. 43; C. **1907**. I. 849 u. 1465) haben die Vff. ein Verf. zur Prüfung des bei der

Tintenanalyse erhaltenen Essigesterauszuges auf Gerb- und Gallussäure durch jodometrische Best. ausgearbeitet. Die Ergebnisse der zunächst mit den reinen SS. ausgeführten Verss. sind, daß der Jodverbrauch der Gallussäure nur unwesentlich größer ist als der der Gerbsäure (bezogen auf gleiche Gewichtsmengen), so daß, da das Gemisch beider SS., wie es im Laufe der Tintenanalyse erhalten wird, nur etwa zu $^1/_5$ aus Gallussäure besteht, eine Umrechnung des Ergebnisses nicht notwendig ist. Wird aus den Verss. der molekulare Jodverbrauch berechnet, so ergibt sich, daß 1 Mol. Gerbsäure mit 8 und 1 Mol. Gallussäure mit 4 Mol. Jod, entsprechend 16 u. 8 Atomen Jod reagiert. Damit der Jodverbrauch der SS. proportional ihrer Konzentration wächst, ist ein größerer Zusatz von $NaHCO_3$ (auf 0,1 g Gerbsäure 2 g $NaHCO_3$) erforderlich; dagegen ist der Jodverbrauch von der Höhe des Jodüberschusses in weiten Grenzen unabhängig. Da $NaHCO_3$ für sich mit Jod reagiert, ist stets gleichzeitig ein blinder Vers. auszuführen. Zu den endgültigen Verss. diente eine Thiosulfatlsg., von der 1 ccm = 1 ccm Jodlsg. = 0,04766 g J entsprach; die Lsg. des $NaHCO_3$ enthielt 40, bezw. 50 g im Liter, und die Lsgg. der beiden SS. 10 g im Liter. Zur Ausführung der Verss. wurden die abgemessenen Mengen der reagierenden Stoffe in verschließbaren Glasflaschen von 150 oder 300 ccm Inhalt gemischt und der Jodüberschuß nach etwa 18-stünd. Stehen mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärkelsg. zurücktitriert. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 244—61. Abt. 5. [allgem. Chemie].) RÜHLE.

E. Kedesdy, *Untersuchungen über Eisengallustinten.* VIII. Mitteilung. *Über den Nachweis von Gerb- und Gallussäure mittels Molybdänsäurelösung.* (Vgl. vorst. Ref.) Gerbsäure und Gallussäure geben mit saurer Ammonium-Molybdatlsg. weingelbe bis tiefdunkelbraune Färbung ihrer Lsgg. Es wird der nach dem Verdampfen des Essigesterauszugs verbleibende Rückstand mit W. auf 100 ccm aufgefüllt; 1—2 ccm davon (entsprechend 2—4 mg S.) werden auf 25 ccm mit W. verd. u. mit 5 ccm der Molybdänlsg. nach FINKENER versetzt. Zur Feststellung des Gehaltes dienen Vergleichslsgg. bekannten Gehaltes; zu ihrer Herst. bedient man sich am besten des in üblicher Weise gewonnenen Essigesterauszugs einer nach SCHLUTTIG und NEUMANN (30 g Tannin, 20 g Eisenvitriol = 4 g Fe, 10 g Gummi arabicum, 7,14 g HCl von 35%, 1 g Carbolsäure in 1 l) hergestellten Tinte. Das Verf. gibt schnell Anhaltspunkte für den annähernden Gehalt an Gerb- u. Gallussäure, die für Titrationen mit Jod oder Kupfersulfat erwünscht sind. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West. **25**. 268—69. Abt. 5. [allgem. Chem.].) RÜHLE.

Henry R. Procter, *Bemerkungen zur Analyse von Gerbstoffen nach dem neuen offiziellen Verfahren.* Vf. bemerkt zu den Mitteilungen JEDLIČKAS (S. 560), daß er eine stärkere Chromierung des Hautpulvers, trotzdem es möglich ist, daß sich hierdurch eine größere Gleichmäßigkeit der Ergebnisse bei verschiedenen Pulvern einstellt, nicht für wünschenswert halten könne, da das Verf. nach den bestehenden Vorschriften ausgezeichnete Ergebnisse liefert; außerdem gelangen durch stärkeres Chromieren höhere Beträge von S. u. l. Chromsalzen in das Pulver, wodurch das Waschen des Pulvers erschwert und die Absorption von Nichtgerbstoffen erheblich gesteigert wird. Vf. würde deshalb vorziehen, die in den allgemeinen Festsetzungen angegebenen Grenzen von 0,5—2% für den Chromgehalt in 0,1—1% umzuändern, was auch mit dem nach dem offiziellen Verf. erhaltenen Chromgehalt von unter 0,4% in Einklang stünde. Von dem Löslichen chromierten Hautpulvers hat Vf. nie finden können, daß es mehr als einen zu vernachlässigenden Einfluß auf das Analysenergebnis ausübt. (Collegium **1908**. 51—52. 8/2. [23/1.] Leeds. Lederind.-Abt. d. Univ.) RÜHLE.

W. A. Puckner, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Alkaloidbestimmung.* Vf. bespricht zunächst die Fällungsmittel für Alkaloide, unter ihnen besonders die Pikrolonsäure, die nach Verss. von MATTHES und RAMMSTEDT (Arch. der Pharm. **245**. 112; C. **1907**. I. 1812; II. 1558) an Stelle der MAYERschen (Kalium-Quecksilberjodid-) und WAGNERschen (Jod-) Lsg. zu treten berufen ist, ferner die Verteilung der Alkaloide in Lösungsmitteln, die sich nicht miteinander mischen, sowie die hydrolytische Spaltung der Alkaloidsalze. Des weiteren geht Vf. ein auf die Übelstände, die das V. von NH_3, flüchtigen Basen sowie Fetten bei der Best. von Alkaloiden mit sich bringt, weist auf die Zers. von Chlf. durch Alkaloide hin, erwähnt den Phenolcharakter des Morphins, der sich u. a. auch in der Löslichkeit in Kalkwasser offenbart, u. bespricht schließlich die Trennung von Strychnin u. Brucin nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten, sowie die Prüfung der Cocablätter. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 66—74. Februar.) HELLE.

O. Linde, *Die maßanalytische Bestimmung der Alkaloide.* Erwiderung auf C. KIPPENBERGER (S. 682). (Arch. der Pharm. **246**. 78—80. 18/2.) BLOCH.

Ernest J. Parry, *Verfälschtes Citronenöl.* In den letzten Monaten untersuchte Vf. verschiedentlich *Citronenöle*, die durch ihre D. (0,8585—0,8595), ihr niedriges Drehungsvermögen (+29 bis +37°), niedrigen Brechungsindex (1,4595—1,4620) und Citralgehalt (1,5—1,8%) auffielen und sich durch Unlöslichkeit in absol. A. auszeichneten. Sie enthielten alle beträchtliche Mengen von Mineralöl, hatten aber wahrscheinlich auch einen Zusatz von Citronenölterpenen erfahren. (The Chemist and Druggist **72**. 275. 15/2.) HELLE.

A. R. L. Dohme und **H. Engelhardt**, *Anforderungen an Sandelholzöl.* Vff. kritisieren die Anforderungen, die von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten und der britischen Pharmakopöe an *Sandelholzöl* gestellt werden, besonders diejenigen betreffend die Löslichkeit in 70%ig. A. — für welche Probe keine bestimmte Temperatur vorgeschrieben ist — und das Drehungsvermögen. Hauptforderung in bezug auf Wert und Reinheit des Sandelholzöles ist der Santalolgehalt, erst in zweiter Linie lassen sich das optische Drehungsvermögen, Säure- u. Esterzahl bei der Beurteilung verwerten.

Vff. teilen die Ergebnisse mit, die sie bei der Dest. größerer Mengen direkt aus Indien eingeführten Sandelholzes erhalten haben, u. ziehen aus diesen folgende Schlüsse: 1. daß das optische Drehungsvermögen von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten zu hoch angegeben ist — es sollte statt —16° bis —20° heißen —12° bis —20°; 2. daß die Löslichkeit in (5 Vol.) 70%ig. A. kein sicheres Merkmal für die Reinheit ist, da sich Sandelholzöl mit 95% Santalol erst in 6 Vol. 70%ig. A. löst und solches mit 97,7% Santalol sogar unl. in 5 Vol. 70%ig. A. ist; und 3. daß niedrige Säurezahlen zwar anzeigen, daß das betreffende Öl frei von Beimischungen (Harz etc.) ist, daß sie aber bezüglich der Qualität des Öles nichts aussagen. Die Forderung eines Santalolgehalts von 90%, der Löslichkeit in 5 Vol. 70%ig. A. bei 30° C. und einer D. 0,965—0,980 bei 25° C. genügen vollständig, dem Käufer ein gutes Öl zu sichern, ja, man könnte sogar auf die D. verzichten und doch sicher sein. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 51—55. Februar.) HELLE.

C. Bartsch, *Einfluß höherer Wärmegrade auf die Festigkeitseigenschaften von Pergament-, Pergamentersatz- und Pergamynpapieren.* Die Trocknung der Papiere geschah bei 60° im elektrischen Trockenofen und bei 100° im Trockenofen mit Warmwasserheizung. Die Prüfung erstreckte sich auf die Feststellung der Reißlänge, Dehnung u. Falzzahl vor und nach der Trocknung. Die Verss. haben er-

geben, daß höhere Wärmegrade von großer schädigender Einw. auf die Festigkeit der 3 Papiersorten sind, u. daß der Säuregehalt der Papiere, bezw. ihr Gehalt an sauer reagierenden Salzen (Alaun u. a.) diese Einw., die besonders scharf bei den Falzwerten zum Ausdruck kommt, noch erhöht. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 237—44. Abt. 3. [papier- und textiltechnische Prüfungen].) RÜHLE.

Technische Chemie.

C. H. u. F. G. Beasley, *Registrierendes Gascalorimeter.* Es wird ein für technische Zwecke bestimmtes Gascalorimeter beschrieben, das nur den unteren Heizwert des Gases angibt und im Gegensatz zu den meisten gebräuchlichen Calorimetern nicht mit Wasserkühlung arbeitet. Die Prüfung des App. hat Abweichungen von 0,4% ergeben; gegen normale Schwankungen der Temperatur und Feuchtigkeit der Atmosphäre ist es unempfindlich. Es ist 2,1 m hoch, nimmt 0,28 qm Grundfläche ein u. wiegt ca. 100 kg. Näheres ist aus den Figuren u. der Beschreibung des Originals zu ersehen. (Journ. of Gaslight Nr. 2307. 308—9; nach Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1108. 7/12. 1907. Smethwick.) BUSCH.

R. Cellarius, *Über Salzsäure-Tourills DRP. Nr. 106023 und Schleuderapparat zum Reinigen gasförmiger Salzsäure DRP. Nr. 183097* (vgl. C. **1900**. I. 636 und **1907**. II. 651). Vf. legt das Wesen und den Wert einer Salzsäurebatterie mit Cellarius-Tourills im Vergleich mit einer Batterie alten Systems dar und beschreibt den an diese Tourills angegliederten Schleuderapp., der dazu dient, die Salzsäuregase vom Sulfatofen vor ihrem Eintritt in die Batterie von den mitgeführten Verunreinigungen, als Schwefelsäure, Eisen, Arsen zu befreien. — Während die Cellarius-Tourills vollständig in der Praxis ausprobiert sind, ist das mit dem Schleuderapp. nicht der Fall. Vf. stellt es daher einem größeren Werk anheim, diesen App. aufzustellen u. auszuprobieren. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 104—8. 17/1. 1908. [28/11. 1907.] Sergiefski-Possad, Rußland.) BUSCH.

L. M. Cohn, *Glüh- und Härteöfen mit elektrisch geheistem Schmelzbad.* Es wird ein der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft patentierter Glüh- u. Härteofen beschrieben, bei dem als Schmelzbad Metallsalze, bezw. Mischungen von solchen verwendet werden, die als Leiter zweiter Klasse im kalten Zustande nicht leiten. Man kann mit solchen Öfen jede gewünschte Temperatur in vollendeter Gleichmäßigkeit erzielen, auch die höchste für Stahl notwendige von 1325°. Die Kosten der elektrischen Härtung stellen sich billiger als bei den bisher üblichen Verfahren. Näheres ist aus dem Original zu ersehen. (Elektrotechn. und Maschinenbau **1907**. 635; Vortrag im Elektrotechnischen Verein in Wien, April 1907; nach Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1129. 14/12. 1907. Berlin.) BUSCH.

T. U. Walton, *Ein bemerkenswerter Ansatz in den Kesselröhren einer Lokomotive.* Bei den Kesselröhren einer kleinen Lokomotive war die Flammenseite von einem harten, schwarzen Ansatz überzogen, die Analyse ergab folgende Zus.: Flüchtige KW-stoffe 2,98%; C 88,89%; Asche 8,13%; D. 1,553. Die Schicht war dicker als die Röhrenwandung und konzentrisch gelagert, sie war jedenfalls aus Kohlenstaub und kondensierten KW-stoffen entstanden. In bezug auf den Wärmeverlust, den eine solche Schicht hervorruft, verweist Vf. auf SCHMIDT und SNODGRASS (Bull. Nr. 11. Engin. Exper. Stat., Univ. of Illinois). Diese haben unter anderem festgestellt, daß die chemische Zus. solcher Ansätze nur insofern den Verlust beeinflußt, als sie auf die Struktur wirkt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 3—4. 15/1. 1908. [13/11. 1907.] Sydney.) HEIDUSCHKA.

V. Hölbling u. **J. Preiß**, *Anorganisch-chemische Großindustrie.* Bericht über die Fortschritte auf den Hauptgebieten. (Chem. Ind. **31**. 57—66. 15/1. 83—96. 1/2. 120—34. 15/2. Wien.) BLOCH.

P. Rohland, *Über den Estrichgips.* Erwiderung an D'ANS (vergl. Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1852; C. **1907**. II. 1762). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 108. 17/1. Stuttgart. Inst. für Elektrochemie und technische Chemie der Techn. Hochschule.) BUSCH.

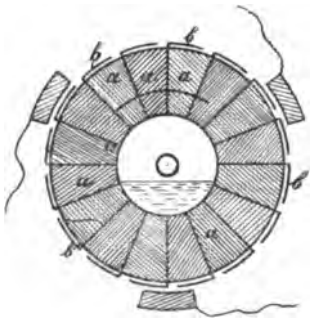


Fig. 22.

W. Iahewski, *Ein neues System elektrischer Schmelzöfen für Stahl.* Das Neue dieses Systems besteht in Anwendung von Hochspannungsströmen (250 Volt) und der Oxyde, resp. Silicate der Erdalkalimetalle als Stromleiter. Der vom Vf. konstruierte und erprobte Ofen hat die Form eines rotierenden Zylinders (Fig. 22) und ist aus einzelnen Chamotte-, resp. Dinassteinen *a* zusammengebaut, welche durch dünne Eisenelektroden *b* voneinander getrennt sind. Um die innere Belegung dieses Ofens leitend zu machen, muß sie durch eine Gasflamme vorher angewärmt werden. Erst dann wird der Strom durchgeleitet u. der Ofen allmählich mit dem zu schmelzenden Material beschickt. (Revue de Métallurgie **5**. 38 bis 47. 24/1.; Russ. Sep. Ekaterinoslaw 1907; DRP. 187089.) V. ZAWIDZKI.

Guy D. Bengough und **O. F. Hudson**, *Die Heißbearbeitung von Kupfer-Zink-Legierungen.* I. Teil. *Münzmetall.* Vff. untersuchten die Wrkg. verschieden langen Ausglühens bei verschiedenen Temperaturen auf die mechanischen Eigenschaften und die Mikrostruktur von gewalztem Münzmetall (ca. 40% Zn und 60% Cu). Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 43—52. 31/1. 1908. [13/11.* 1907].) GROSCHUFF.

C. A. Crampton und **L. M. Tolman**, *Eine Untersuchung der Veränderungen, die beim Lagern von Branntwein in Holzfässern auftreten.* Einzelheiten über die einen Zeitraum von 10 Jahren umfassenden, mit einer großen Menge von Material ausgeführten Vers. sind aus dem Original zu ersehen. Die Unters. führte zu den folgenden Ergebnissen:

Bei in geeigneter Weise gelagerten *Branntweinen* bestehen wichtige Beziehungen zwischen dem Säuregehalt, Estergehalt, dem Gehalt an Trockensubstanz, der Färbung, durch welche solche Branntweine sich von künstlichen Gemischen und jungen Branntweinen unterscheiden. Alle Inhaltsstoffe erleiden im Verlaufe des Alterungsprozesses Veränderungen, die zusammen die Reife des Branntweins herbeiführen. Der Gehalt des reifen Branntweins an höheren Alkoholen steigert sich nur in dem Maße, wie die Konzentration zugenommen hat. Im Säure- und Estergehalt tritt nach 3—4 Jahren ein Gleichgewichtszustand ein, der dann erhalten bleibt. Das charakteristische Aroma des amerikanischen Wiskey wird fast ausschließlich durch die angekohlten Fässer hervorgerufen, in denen dieser Branntwein lagert. Reisbranntweine haben einen höheren Gehalt an Trockensubstanz, SS., Estern etc., als „Bourbon whiskies" (Branntweine aus indischem Korn). Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß die ersteren den Alterungsprozeß fast immer in geheizten, die letzteren in ungeheizten Lagerräumen durchmachen. Die Geschmacks-

verbesserung der in angekohlten Fässern lagernden Branntweine nach dem vierten Jahre wird hauptsächlich durch die Veränderung der Konzentration hervorgerufen. Das ölige Aussehen eines reifen Branntweins wird durch aus der angekohlten Packung stammende Extraktivstoffe bedingt, da dieses Aussehen den Branntweinen fast vollkommen fehlt, die in nicht angekohlten Fässern gelagert haben. Das Charakteristische des Wiskeys (the „body") wird hauptsächlich durch die aus dem Holze stammenden Extraktivstoffe hervorgerufen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 98—136. Lab. of the Bureau of Internal Revenue.) ALEXANDER.

Halvor Breda, *Verfahren zur Extraktion von Fetten.* Zur Abscheidung des Fettes aus Gemischen, besonders aus solchen, die Seifen, Salze etc. enthalten, empfiehlt Vf. statt des bereits benutzten Acetons die höheren Homologen desselben, Kp. 67—170°, die, verhältnismäßig billig, bei ihrer geringeren Flüchtigkeit auch weniger Verluste bedingen. Je höheres Molekulargewicht u. Kp. das betreffende Keton besitzt, um so rascher und vorteilhafter ist die Extraktion. Die höheren *Ketone* geben keine Emulsionen mit den Seifen und bilden auch keine die Filtrationen erschwerenden gelatinösen Massen. Sie halten auch im Gegensatz zum Aceton keine größeren Mengen von Seife und Salzen in Lsg. zurück; während z. B. bei Anwendung von Aceton im l. der Lsg., auf Na_2CO_3 berechnet, 188 mg zurückblieben, sank diese Menge bei Ersatz des Acetons zum Teil durch ein höher sd. Keton, bezw. durch ein Ketongemisch auf 23 mg. Die Extraktion kann in der Kälte wie in der Wärme vorgenommen werden, je nachdem höher oder niedriger siedende Ketone zur Verwendung gelangen, da die höheren Homologen des Acetons z. B. bei hoher Temperatur vollständig das ganze Gemisch von Fett, Seife und Salz lösen. Man kann auch in vielen Fällen einen Teil der Ketone durch einen KW.-stoff, Kp. 85°, ersetzen, wodurch man die Lösungsfähigkeit der niedriger siedenden Ketone erhöhen kann. (Les Corps Gras industriels **34**. 226. 15/2.) ROTH-Cöthen.

Röhmer, *Kondensierte Milch und Milchpulver.* Bericht über die Verff. zur Herst. von solchen. (Milch-Ztg. **37**. 63—65. 8/2.) BLOCH.

Carl G. Schwalbe, *Teerfarbenfabrikation und Farbenchemie.* Bericht über Fortschritte auf diesen Gebieten. (Chem.-Ztg. **33**. 17—19. 4/1. 121—24. 5/2. Darmstadt.) BLOCH.

W. Massot, *Faser- und Spinnstoffe.* Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 340—54. 21/2.) BLOCH.

Allister Maclean Wright, *Selbstentzündung gewisser Wollsorten.* In seinem Berichte über den Brand eines Wollschiffes gibt FRISWELL (Exhibit. Nr. 25, Gov. of New Zealand) an, daß es sich um cross-bred pelt washings gehandelt habe. Vf. hatte nun Gelegenheit, einen Brand dieser Wollsorte zu beobachten. Flammen zeigten sich dabei nicht, wohl aber ein stechender Brandgeruch. Äußerlich war dem Haufen nichts anzusehen, in seinem Inneren dagegen befand sich eine verkohlte, rauchende, halbfeste M. — Vf. untersuchte die verschiedenen Wollsorten auf ihren Feuchtigkeits- und Fettgehalt und führt die Resultate in einer Tabelle an. Ferner stellt er fest, daß gewöhnliche trockene Wolle an der Luft Feuchtigkeit leicht ansieht, oben genannte Wolle tut dies aber nur schwach. Zwischen half-bred slipe und cross-bred pelt washings war in dieser Beziehung der Unterschied folgender: Erstere Sorte nahm in 3 Stunden 8,6%, in 8 Stunden 13,05% und in 24 Stunden 14,42% Feuchtigkeit auf, letztere in denselben Zeiten 4,07, 5,32, 5,88%. Der F. des Fettes der letzteren war 38,7° und enthielt 12,3% freie Fett-

säuren. Wahrscheinlich ist die Entzündung auf das sich leicht oxydierende Fett dieser Wollsorte zurückzuführen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 3. 15/1. 1908. [13/11. 1907.] Sydney.) HEIDUSCHKA.

M. M. Richter, *Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie.* (Vgl. Chem.-Ztg. **30**. 324; **31**. 1255; C. **1906**. I. 1582 u. **1908**. I. 565; STOCKMEYER, Chem.-Ztg. **30**. 385. 951; C. **1906**. I. 1806; II. 1588; EDELMANN, Chem.-Ztg. **30**. 925; C. **1906**. I. 1536.) Die mehrfach festgestellte Tatsache, daß Al in Form von Draht u. Blech, wie auch Staub, sich an der Oberfläche wie ein Oxyd verhalte, kann als Stütze für die Theorie des Vfs. gelten, da Oxyde als elektrisch nichtleitend bekannt sind. Es können auch weitere elektrische Erregungen im Inneren der Maschine eintreten zwischen dem Al_2O_3 und den Borsten und dem Al_2O_3 und dem Eisen der Maschine. Al-Staub, mit 4—5% trockenem Al_2O_3 vermischt, leitet nicht mehr und gibt in der Poliermühle Spannungen bis 3000 Volt. Die drei Elektrizitätsquellen sind also Borsten-, Riemenelektrizität und Erregungen des Oxyds. — Bei Zugabe von W. (zwecks Prüfung der Wirkungsweise der Feuchtigkeit) geht die Zers. der Aluminiumbronze nach $2Al + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 6H$ vor sich; es konnte jedoch nur etwa die Hälfte des erwarteten H nachgewiesen werden; solche niedrige H-Mengen bilden aber kaum explosive Gemische, doch bildet H nach ENGLER (Chem.-Ztg. **31**. 358; C. **1907**. I. 1374) auch in geringen Mengen ein die Explosion begünstigendes Moment. Die Frage, ob hier eine reine Staub- oder kombinierte Gas-Staub-Explosion vorliegt, muß aber zurücktreten vor der Frage nach der Zündung. (Chem.-Ztg. **32**. 136. 8/2. Karlsruhe.) BLOCH.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 193913 vom 22/12. 1906. [8/1. 1908.]

Karl Scholvien, Mühlhausen i. Thür., *Verfahren zur Herstellung milchsäurehaltiger Biere.* Man hat bereits Maische oder Bierwürze mit Milchsäurebakterien angesäuert und hierauf die Milchsäurebakterien durch Temperaturerhöhung oder Kochen abgetötet, so daß dieselben keine S. mehr bei der darauffolgenden Hefegärung bilden können. Durch das Abtöten der Milchsäurebakterien durch Kochen etc. werden aber die entwickelten Aromastoffe verändert, bezw. sie gehen verloren. Dies soll nun dadurch verhindert werden, daß die *Milchsäurebakterien* (vorzugsweise *Bacillus Delbrücki*) nach Erlangung des erstrebten Milchsäuregrades nicht mehr abgetötet, sondern in ihrer **Säuerungstätigkeit durch Abkühlung** (auf etwa 8°) **unterbrochen werden**, worauf die gesäuerte Würze mit *untergäriger Hefe* angestellt und weiter behandelt wird. Durch die Abkühlung der Würze auf die Anstelltemperatur für untergärige Biere, sowie durch sofortiges Einsetzen der Untergärung werden die Milchsäurebakterien derartig geschwächt, daß die keine oder nur solch geringe Mengen *Milchsäure* erzeugen, daß diese praktisch bedeutungslos sind.

Kl. 6c. Nr. 195235 vom 30/5. 1906. [10/2. 1908].

Emile Barbet, Paris, *Verfahren zur Entschwefelung mittels schwefliger Säure aseptisch gemachter Fruchtsäfte.* Dieses Verf. besteht im wesentlichen darin, daß der geschwefelte und zweckmäßig erwärmte Saft über Platten einer Kolonne herabfließen gelassen wird, in deren oberem Teile eine Luftpumpe eine Luftverdünnung erzeugt, mittels welcher ein Luftstrom unten in die Kolonne ein- und durch

den in der Kolonne herabfließenden Saft hindurchgesaugt, sowie die *schweflige S.* aus diesem verdrängt wird.

Kl. 8i. Nr. 193738 vom 13/1. 1907. [3/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. frühere Zus.-Patente Nr. 191878 u. 191887; vgl. S. 182—83.)

Max Haase, Berlin, *Alkalisuperoxydpatrone.* An Stelle des bisher benutzten zerbrechlichen Stearins soll nun eine Hülse aus Blech oder Glas oder einem sonstigen von Alkalisuperoxyd nicht angreifbaren Stoffe, welche durch einen Stöpsel aus Stearin, Paraffin, Wachs oder einem anderen wasserundurchlässigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, aber bei einer Temperatur von 100° und darunter schmelzendem Stoff verschlossen wird, zur Aufnahme des Alkalisuperoxyds dienen.

Kl. 8i. Nr. 193739 vom 27/4. 1907. [4/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. vorstehend.)

Max Haase, Berlin, *Alkalisuperoxydpatrone.* An Stelle des sich mit dem aus der Zers. des Alkalisuperoxyds mit dem Waschwasser herrührenden Alkalihydrat verseifenden Stearins soll nun ein anderer sich in gleicher Weise verhaltender, d. h. mit dem entstehenden Alkali ebenfalls eine Seife oder ein Salz ergebender Stoff, beispielsweise *Harz*, zur Herst. der Patrone verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 193189 vom 17/7. 1906. [21/12. 1907.]

Ferdinand Ulzer und **Jaroslav Batik**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern aus den Diglyceriden von Fettsäuren oder Brom- oder Jodfettsäuren und Phosphorpentoxyd.* Das Verf. zur Herst. von *Phosphorsäureestern* aus den *Diglyceriden* von Fettsäuren oder von Brom- oder Jodfettsäuren u. Phosphorpentoxyd ist dadurch gekennzeichnet, daß die Rk. in Ggw. von W. durchgeführt wird, indem man zweckmäßig 2 Mol. Diglycerid und 1 Mol. Phosphorpentoxyd vermischt, das zur Rk. nötige W. (zweckmäßig 1 Mol.) unter Rühren und eventueller Kühlung nach und nach zutropft u. hierauf, wenn nötig, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man gewinnt so z. B. glatt aus *Distearin* und Phosphorpentoxyd die *Distearylglycerinphosphorsäure* nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_5\begin{cases}O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}\\O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}\\OH\end{cases} + P_2O_5 + H_2O = 2\,C_3H_5\begin{cases}O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}\\O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}\\O\cdot PO(OH)_2\end{cases}.$$

Distearylglycerinphosphorsäure ist eine feste, fettähnliche M., F. 58,5°. — *Dioleinglycerinphosphorsäure* ist ein bräunliches Öl. — *Dibromstearylglycerinphosphorsäure*, $C_3H_5\begin{cases}(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}Br_2)_2\\O\cdot PO(OH)_2\end{cases}$, wird aus *Dibromstearinsäurediglycerid* gewonnen und stellt eine bräunliche, butterähnliche M. von der Säurezahl 109,3 und der Verseifungszahl 218,6 dar. Die analog der Bromverb. dargestellte *Dijodstearylglycerinphosphorsäure* stellt eine braune Fettmasse von der Säurezahl 92,7 und der Verseifungszahl 185,4 dar. Das Diglycerid der *Dibromstearinsäure* wird in der Weise dargestellt, daß in Eis gekühltes Diolein eine Lsg. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff langsam unter ständigem Umrühren zugetropft wird. Das Diglycerid der *Dijodstearinsäure* wird aus Dijodstearinsäure u. Glycerin durch Erhitzen im Vakuum dargestellt.

Kl. 12o. Nr. 193219 vom 15/11. 1906. [20/12. 1907].

Alexander Klein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Cantharidinsäurederivats.* Das Verf. zur Darst. eines *Jod* und *Queck-*

silber enthaltenden *Cantharidinsäurederivats* ist dadurch gekennzeichnet, daß man neutralisierte *Cantharidinsäure* oder an deren Stelle Cantharidentinktur mit einem großen Überschuß von Quecksilberchlorid und gepulvertem Jod in der Hitze behandelt und das Reaktionsprod. von dem freien ungebundenen Jod befreit. Nach dem Ausschütteln mit Sulfit entsteht ein dicker, gelblichweißer Nd. von Quecksilber-Jodcantharidinat. Er kann trocken oder noch feucht, in Alkohol und anderen Arzneiträgern verteilt, in der Veterinärpraxis als Mittel gegen Knochenneubildungen u. dgl. Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 193301 vom 6/5. 1906. [7/1. 1908].

J. Basler & Cie., Basel, *Verfahren zur Darstellung der Oxalsäureester des Isoborneols.* Es wurde gefunden, daß *Camphen* sich mit wasserfreier *Oxalsäure* direkt und ohne B. von Nebenprodd. zu Oxalsäureestern des Isoborneols kondensiert. Die Kondensation des Camphens mit wasserfreier Oxalsäure kann mit und ohne Lösungsmittel, wie Aceton, ebenso mit oder ohne Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, vollzogen werden.

Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von neutralem und saurem *Oxalsäureisoborneolester*. Der neutrale Ester krystallisiert aus A. in farblosen und geruchlosen Nädelchen, F. 113—114°. Der saure Ester konnte nicht krystallisiert erhalten werden, beim Destillieren mit Wasserdampf zerfällt er in Camphen und Oxalsäure. Der saure Oxalsäureisobornylester wird sehr leicht verseift; so mit Ätzalkali schon in der Kälte, mit Kalk oder Barythydrat beim Kochen. Der neutrale Oxalsäureisobornylester wird durch kräftiges Umrühren mit Natronlauge in der Wärme, sowie durch Kochen mit Barythydrat oder Kalkmilch, in Isoborneol und Oxalsäure gespalten. Die Ausbeuten an *Isoborneol* sind fast quantitativ. Die Oxalsäureregeneration verläuft ebenfalls sehr leicht und glatt.

Kl. 12o. Nr. 193509 vom 2/7. 1905. [8/1. 1908].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.* Es wurde gefunden, daß man die halbsauren Salze, z. B. das Natriumbisulfat, direkt auf *Natriumformiat* ohne vorherige Mischung desselben mit Ameisensäure wirken lassen kann, ohne eine Zerstörung der *Ameisensäure* befürchten zu müssen. Technisches ameisensaures Natrium wird mit feingepulvertem Natriumbisulfat (90%) innig gemischt und das Gemenge in einer Retorte, die vorteilhaft mit Rührer versehen ist, erhitzt. Es destilliert *Ameisensäure* in einer Konzentration von 97—98% über. In der Retorte bleibt ein ganz lockeres Pulver von wasserfreiem Natriumsulfat zurück, weshalb man auch auf einen Rührer verzichten kann.

Kl. 12o. Nr. 193542 vom 25/4. 1906. [8/1. 1908].

Kuratorium der Georg u. Franziska Speyerschen Studienstiftung, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der p-Aminophenylarsinsäure.* Das Verf. zur Darst. von Derivaten der *p-Aminophenylarsinsäure* ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Aldehyde* mit oder ohne Kondensationsmittel auf die p-Aminophenylarsinsäure einwirken läßt. Die Ausführung des Verf., zu dem sich Fettaldehyde, z. B. Formaldehyd, besonders aber aromatische Aldehyde und deren Substitutionsprodd. (wie z. B. Benzaldehyd, o-, m- u. p-Oxybenzaldehyd, Resorcyl- und Phloroglucinaldehyd, Naphthaldehyd und dessen Sulfosäure, Dimethylaminobenzaldehyd und dessen Sulfosäure, Furfurol etc) eignen, kann nach den üblichen Methoden entweder durch Erwärmen ohne Lösungsmittel oder auch in wss. oder alkoh. Lsg., event. unter Zusatz von Salzsäure, Natriumacetat oder Chlornatrium erfolgen. Bei Ggw. von Mineralsäure werden vielfach Salze der zugrunde liegen-

den *Azomethinverbb.* erhalten. Das Kondensationsprod. aus *p-Oxybensaldehyd* und *p-Aminophenylarsinsäure* ist ein gelbes Krystallpulver, in Ä. unl., in W. u. A. wl. In kochendem W. löst sich der Körper unter Zerfall in die Komponenten auf, beim Erkalten der wss. Lsg. findet Wiedervereinigung der Spaltungsprodd. und Wiederabscheidung des Kondensationsprod. statt. Die Salze, in welche auch das freie Kondensationsprod. durch direkte Einw. von SS. übergeht, sind gleichfalls gelb gefärbt und in W. leichter l. als das Kondensationsprod. In Soda sind Kondensationsprodd. und Salze ll. Konz. Alkalien bewirken eine Spaltung in die Komponenten. Die Azomethinverb. aus *Dimethylaminobensaldehyd* ist orangerot, diejenige aus *Resorcylaldehyd* lebhaft gelb.

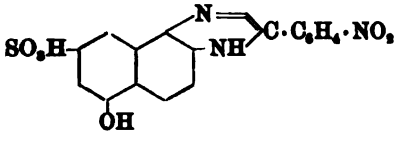
Kl. 12o. Nr. 193543 vom 13/9. 1906. [9/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190788 vom 8/5. 1906; vgl. C. **1908**. I. 685.)

Hermann Pauly, Würzburg, *Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters von Protocatechualdehyd.* Die Abänderung des durch Pat. 190788 geschützten Verf. zur Darst. des cyclischen Kohlensäureesters vom *Protocatechualdehyd* besteht darin, daß man *Dichlorpiperonal* nicht mit den gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden wasserfreien SS., die durch Anhydrisierung oder Zers. W. abgeben, sondern mit kons. Schwefelsäure behandelt.

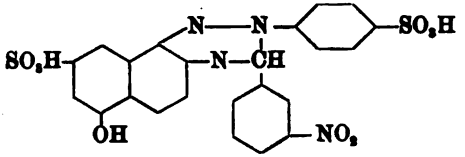
Kl. 12p. Nr. 193350 vom 3/11. 1904. [21/12. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Aminooxyderivaten des Phenylnaphtimidazols.* Als Ausgangsmaterial dienen diejenigen *Diaminonaphtholsulfosäuren*, welche aus *Aminonaphtholsulfosäuren* erhalten werden, indem man diejenigen *Monoazofarbstoffe* reduziert, die durch Kombination einer Aminonaphtholsulfosäure mit einer Diazoverb. in saurer Lsg. entstehen. Auf diese o-Diaminonaphtholsulfosäuren läßt man *Nitrobensaldehyd* oder dessen Derivate einwirken, führt die entstandenen Nitrobenzylidenverbb. in *Nitrophenylnaphthylimidazole* über und reduziert die in dem Phenylrest sich befindende Nitrogruppe. Dabei hat sich gezeigt, daß die B. der Imidazolbase aus der Benzylidenverb. der o-Diaminonaphtholsulfosäure sehr leicht schon beim Kochen in saurer Lsg. stattfindet; diese glatte B. des Imidazolderivates war um so überraschender, als das *Benzyliden-o-naphthylendiamin* selbst von schwachen Oxydationsmitteln nicht angegriffen wird u. erst durch Einw. von Brom in alkal. Lsg. in der Wärme in die Anhydrobase übergeführt werden kann. *1,2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure* gibt mit *m-Nitrobensaldehyd* eine *Nitrobenzylidenverbindung*, die beim Kochen mit Salzsäure *m-Nitrophenyloxynaphthimidazolsulfosäure* (I.) liefert. Diese ist unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in verd. wss. fixen oder kohlensauren Alkalien, durch SS. wieder fällbar. Bei der Reduktion mit Eisen u. Essigsäure entsteht *m-Aminophenyloxynaphthimidazolsulfosäure*, ll. in verd. Alkalien, durch Mineralsäuren oder Essigsäure wieder fällbar; die alkal. Lsg. gibt mit Diazoverbb. substantive Baumwollfarbstoffe von gelbroter bis blauroter Nuance, die sich auf der Faser diazotieren und entwickeln lassen.

I.



II.

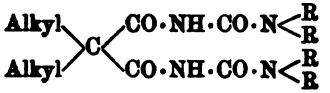


Die aus *1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure* gewonnene *1,2-Diamino-8-naphthol-4-*

sulfosäure gibt mit *m-Nitrobensaldehyd* ein *Imidasol*, ein in W. wl. graugelbes Pulver, das bei der Reduktion mit Eisen u. Salzsäure *3-Aminophenyl-8-oxy-4-sulfo-1,2-naphthimidasol* liefert, ein schwach gefärbtes Pulver (aus Natriumacetatlsg. umkrystallisiert), wl. in W., ll. in h. Natriumacetatlsg., sll. in Sodalsg. u. wl. in Salzsäure. — Die aus *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure* darstellbare *1,2-Diamino-8-napthol-3,6-disulfosäure* liefert ein *Nitroimidasol* (gelbbraunes Pulver, l. in W. mit gelber Farbe, die durch Alkali intensiver wird), das bei der Reduktion in *4-Aminophenyl-8-oxy-3,6-disulfo-1,2-naphthimidasol* übergeht, ein braunes Pulver, sll. in W., sll. in Alkalien. — Aus *1,2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure* und *3-Nitro-4-dimethylaminobensaldehyd-6-sulfosäure* gewinnt man nach Reduktion des entstehenden Kondensationsprod. durch Eisenchlorür *3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfophenyl-5-oxy-7-sulfo-1,2-naphthimidasol*, ein braunes Pulver, sll. in W. — In der Patentschrift ist noch erwähnt, daß die *Nitrotriasinsulfosäure* (II.) bei der Reduktion ohne Spaltung des Triazinringes die entsprechende *Aminotriasinsulfosäure* gibt, die den für Aminotriazine charakteristischen süßen Geschmack aufweist.

Kl. 12p. Nr. 193446 vom 29/6. 1906. [2/1. 1908].

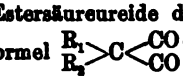
Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, daß man die tetrasubstituierten *Diureide* der *Dialkylmalonsäuren* (I. R bedeutet Alkyl oder Aryl) und die man durch Einwirkung der Dialkylmalonylchloride auf asymmetrische disubstituierte *Harnstoffe* herstellen kann, sich durch saure Kondensationsmittel in Dialkylbarbitursäuren überführen lassen. Der *Diäthylmalonyltetramethyldiharnstoff* (II.) krystallisiert aus h. W. in

I. 

II.

kleinen, weißen Krystallen vom F. 158°. — *Diäthylmalonyltetraäthyldiharnstoff* krystallisiert aus W. in Nadeln, die bei 125—126° schm. Durch mehrstündiges Erhitzen des asymmetrischen Phenylmethylharnstoffs mit Diäthylmalonylchlorid auf 100 bis 120° und Krystallisation aus verd. A. gewinnt man das bei 172° schm. *Diäthylmalonyldimethyldiphenyldiureid*. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung dieser Harnstoffe in *Diäthylbarbitursäure* durch Einw. von kons. Schwefelsäure, Chlorzink oder trockenes Salzsäuregas.

Kl. 12p. Nr. 193447 vom 14/2. 1907. [28/12. 1907].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von 2,4,6-Trioxypyrimidin und dessen 5-Mono- und Dialkylderivaten*. Es wurde gefunden, daß die Estersäureureide der Malonsäure und der Alkylmalonsäuren von der allgemeinen Formel  , worin R_1 u. R_2 Wasserstoff oder Alkyl, R_3 ein Alkyl bedeutet, die Eigenschaft besitzen, mit alkal. Agenzien, wie Natronlauge, Kaliumcarbonat, Bariumhydroxyd, Ammoniak, Trinatriumphosphat, Natriumäthylat, unter Abspaltung von Alkohol und Ringschließung, in *2,4,6-Trioxypyrimidin* (*Barbitursäure*), bezw. dessen 5-Mono- u. Dialkylderivate überzugehen. Das zur Darst. von 2,4,6-Trioxypyrimidin dienende *Malonestersäureureid* wird durch Einw. von *Malonestersäurechlorid* (Kp_{15}. 71°) auf mindestens 2 Mol. Harnstoff und Trennung des Reaktionsgemisches mit W. erhalten. Das Ureid krystallisiert in schönen Prismen vom F. 128° und ist ll. in A. und Essigester, wl. in k. W., Ä., Bzl., Lg. — *Äthylmalonestersäureureid* (aus Äthylmalonsäurechlorid und Harnstoff) schm. bei 133° und ist in W. wl.; es gibt beim Erhitzen mit Sodalsg. *Monoäthyl-*

barbitursäure, F. 191°. Zur Gewinnung von *Diäthylbarbitursäure* kann man gleich gut *Diäthylmalonmethylesteräureureid* (F. 115°) u. *Diäthylmalondiäthylesteräureureid* (F. 85°) verwenden. Beide werden aus den entsprechenden Estersäurechloriden u. Harnstoff erhalten; ihre Löslichkeit in W. ist gering.

Kl. 12p. Nr. 193632 vom 14/2. 1907. [23/12. 1907].

Emil Scheitlin, Altstetten b. Zürich, *Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrasolon*. Es wurde gefunden, daß *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrasolon* sich durch Behandeln mit Natriumbisulfit glatt in seine Sulfoaminoverb. überführen läßt. Die Rk. verläuft wie folgt:

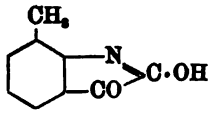
$$R{\cdot}NO + 3NaHSO_3 = R{\cdot}N\!<\!\begin{matrix}SO_3Na\\H\end{matrix} + Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O.$$

Das erhaltene Prod. ist sofort ganz rein. Aus ihrer salzsauren, Kochsalz enthaltenden Lsg. setzt sich die *Sulfaminoverb.* in feinen Nädelchen ab, und die ganze Fl. gesteht bald zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle sind weiß, im Schmelzröhrchen tritt bei etwa 140° eine Veränderung ein, wahrscheinlich infolge langsamer Umlagerung, erst bei 180—190° färbt sich der Körper blaubraun bis schwarz, und bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Gegen verd. Mineralsäuren ist die Sulfaminverb. in der Kälte recht beständig, in der Wärme (langsam bei 40—50° rasch auf dem Wasserbade) wird sie unter B. von schwefelsaurem Aminopyrasolon verseift. Kons. Schwefelsäure löst den Körper unter Gelbfärbung; bei mäßiger Wärme tritt keine Veränderung ein. Auf Zusatz von W. färbt sich die Fl. wie sehr verd. Permanganatlsg., ein Zeichen, daß sich schwefelsaures *4-Aminopyrasolon* gebildet hat. Die Sulfaminoverb. gibt mit Eisenchloridlsg. eine intensive orangerote Färbung, welche sich von derjenigen Färbung, welche man aus Aminopyrasolon u. Eisenchlorid erhält, scharf unterscheidet. Mit Alkalien bildet sich das Alkalisalz, welches in W. sll., in kons. Alkalilaugen unl. ist. In Kochsalzlsg. ist das *Sulfaminopyrasolon* unl., in W. löst es sich sehr langsam und sehr schwer, ebenso in A., während es in den übrigen gebräuchlichen, organ. Lösungsmitteln unl. ist. Das Sulfaminopyrasolon soll als solches, sowie in Form seiner Salze als pharmaceutisches Präparat und in der Photographie Verwendung finden. Außerdem soll es als Ausgangsmaterial für die Darst. von *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrasolon* und anderen Derivaten dienen, wobei in vielen Fällen die Isolierung des Prod. nicht einmal notwendig ist.

Kl. 12p. Nr. 193633 vom 21/2. 1907. [28/12. 1907].

Rudolf Bauer, München, *Verfahren zur Darstellung von Isatin und seinen im Benzolkern monomethylierten Derivaten*. Es wurde gefunden, daß sich Isatin und seine im Benzolkern monomethylierten Derivate herstellen lassen, wenn man kons. Schwefelsäure auf die substituierten Imidchloride der Oxalsäure vom Typus RN : CCl·CCl : NR (wobei R ein Phenyl- oder ein o-, m-, p-Tolylrest ist) in der Wärme einwirken läßt. Derartige Imidchloride können leicht erhalten werden aus *Diphenyl-*, bezw. *Ditolyloxamid* durch Kochen mit Phosphorpentachlorid in Bzl.- oder Toluollsg. *Diphenyloxalimidchlorid* ist von WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1065; **13**. 527. 1. Abs.; **14**. 740) dargestellt, aber nicht im reinen Zustand isoliert und analysiert worden. Es schm. bei 115°, gelbe Blättchen aus Lg. *Di-o-tolyloxalimidchlorid* ist dargestellt und analysiert von BISCHOFF (LIEBIGs Ann. **279**. 181 ff.), gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 131°. *Di-m-tolyloxalimidchlorid*, gelbe Prismen (aus Gasolin), F. 72°. *Di-p-tolyloxalimidchlorid*, gelbe Blättchen (aus Lg.), F. 107°.

Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *o-Methylisatin* (nebenstehende Formel) aus *Di-o-tolyloxalsäuredichlorid* und konz. Schwefelsäure. o-Methylisatin sublimiert in langen roten Nadeln und krystallisiert aus A. oder W. in roten Krystallen; F. 266°; unl. in Bzl., Ä., Lg., swl. in Essigester, Chlf., W., A., Aceton, Eg.; ll. in Pyridin. Es gibt die Indopheninrk. Sein Phenylhydrazon bildet goldgelbe Nadeln (aus A. mit etwas Eg.), F. 242°, l. in Eg. *o-Methylisatoxim* krystalliert aus A. in gelben Nadeln, F. 235°, l. in A., Aceton, Eg., wl. in W., unl. in Bzl.



Kl. 12q. Nr. 193136 vom 5/12. 1906. [7/1. 1908].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Die in üblicher Weise unter Verwendung von Mineralsäuren, bezw. organischen Oxysäuren (franz. Pat. 329982) als Kondensationsmittel für pharmaceutische u. Zwecke der Lackfabrikation dargestellten harzartigen Reaktionsprodd. aus Phenolen und Formaldehyd scheiden sich aus ihren Lagg., wenn diese mit W. verd. werden, anstatt wie die natürlichen Harze milchartige Emulsionen zu bilden, in Flocken aus. Auch ist die Rk. zum Teil so stürmisch, daß sich ein erheblicher Teil des Phenols der Rk. entzieht, wodurch den Kondensationsprodd. ein schwer zu beseitigender u. umständliche Reinigungsweisen bedingender Phenolgeruch anhaftet. Diese u. andere Übelstände der bisherigen Arbeitsweise sollen nun dadurch vermieden werden, daß man in dem Phenol zunächst *Harzsäuren oder Harze* auflöst u. alsdann auf dieses Gemisch Formaldehyd in Ggw. einer S. in bekannter Weise einwirken läßt. Das aus *Rohkresol* u. *Formaldehyd* unter Beigabe von *Kolophonium* erhaltene *Harz* ist l. in Ätzalkali, A., Ä., Aceton, h. Bzl. u. leichtem Campheröl, unl. in Soda, Terpentinöl, fetten Ölen u. Bzn. Anstatt Kolophonium können *Benzoe, Jalappenharz, Schellack*, anstatt Rohkresol *Carbolsäure, Eugenol, Guajacol*, als Säuren Salzsäure u. andere SS. zur Herst. ähnlicher Harze Verwendung finden. Gleichgültig ist es, ob das Harz erst in Phenol aufgelöst u. dann Formaldehyd. und das Kondensationsmittel zur Einw. gebracht werden, oder ob die Auflösung des Harzes in der Formaldehyd-Phenolmischung erfolgt.

Kl. 12q. Nr. 193166 vom 11/4. 1906. [7/1. 1908].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Amylamin.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei der bekannten Darst. von Amylamin durch trockene Dest. von *Leucin* (*α-Aminoisobutylessigsäure*), bezw. von *Isoleucin* (*β,β'-Methyläthyl-α-aminopropionsäure*) die Ausbeute wesentlich erhöht wird, wenn man die Dest. der Leucine im Vakuum ausführt. Je höher das Vakuum ist, und je schneller der Destillationsvorgang vor sich geht, desto höher ist die Ausbeute. Das aus *Rohleucin* (aus Eiweiß durch Kochen mit 40%ig. Schwefelsäure erhalten) gewonnene Destillat ist ein stark basisches Öl, das aus einem Gemenge der Amylamine besteht; das *salzsaure Rohamylamin* bildet eine hygroskopische, gelbgefärbte, in h. A. l. Krystallmasse, und zwar mindestens aus zwei Isomeren, nämlich dem *Isoamylamin*, $\frac{CH_3}{CH_3}>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, und dem *aktiven Amylamin*, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, bestehend. Tatsächlich dreht die Lsg. des rohen Chlorhydrats die Ebene des polarisierten Lichtes. Da aber bei der verhältnismäßig hohen Darstellungstemperatur zweifelsohne auch eine teilweise Racemisierung stattfindet, ist auch die entsprechende optisch-inaktive Form im Rohamylamin anzunehmen. Durch Behandlung mit Nitriten oder salpetriger S. geht aus dem Roh-

amylamin ein roher *Amylalkohol* hervor, der nach der Abscheidung durch Pottasche oder andere Alkalien zunächst bei 124—135° sd., dann aber durch Fraktionierung auf den Kp. von 127—132° gebracht werden kann. Je nach der Herkunft des verwendeten Rohleucins dreht dieser Amylalkohol mehr oder weniger links. Er enthält *Isoamylalkohol* und *aktiven Amylalokol* (*Methyläthylcarbincarbinol*) in der linksdrehenden wie racemischen Form.

Kl. 12q. Nr. 193448 vom 17/7. 1906. [4/1. 1908].

Fritz Ullmann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von p-Nitrodiphenylamin und Derivaten desselben.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *4-Nitrodiphenylamin-2-sulfosäure* beim Behandeln mit Mineralsäuren unter gewöhnlichem Druck schon bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur sehr leicht die Sulfogruppe abspaltet und in das bekannte 4-Nitrodiphenylamin (gelbe Krystalle, F. 133°) übergeht, und daß sich in ähnlicher Weise auch die Substitutionsprodd. dieser Nitrodiphenylaminsulfosäure verhalten. So wird aus *4-Nitro-4'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure* (Pat. 86250; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. Ref. 459 u. C. **96**. II. 223) das bekannte *4-Nitro-4'-aminodiphenylamin* in schönen, roten Nadeln, F. 211°, erhalten. — Das aus *4-Nitro-4'-methyl-3'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure* (leicht erhältlich aus p-Chlornitrobenzol-o-sulfosäure und m-Toluylendiamin) in gleicher Weise gewonnene *Produkt* krystallisiert aus h. Toluol in großen, gelbroten, glänzenden Nadeln, F. 168°. Die alkoh. orangegelbe Lsg. wird durch Zusatz von Kalilauge blutrot; engl. Schwefelsäure löst mit trüber, roter Farbe. — *4-Nitrophenyl-4'-tolylamin*, aus *4-Nitro-4'-methyldiphenylamin-2-sulfosäure*, aus Bzl. schöne gelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer; l. in A., swl. in sd. Lg. — *4-Nitro-3'-chlordiphenylamin*, aus *4-nitro-3'-chlordiphenylamin-2-sulfosaurem m-Chloranilin* (aus Chlornitrobenzolsulfosäure u. m-Chloranilin, hellgelbe Nadeln, ll. in A., wl. in sd. W.), aus A. große, gelbe Blättchen, F. 129°, ll. in h. A. und Bzl. Die wenig gefärbte Lsg. in engl. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Salpeter intensiv braungelb. — *p-Nitro-p'-oxydiphenylamin*, aus *Nitrooxydiphenylaminsulfosäure*, rotbraune Nädelchen mit stahlblauem Reflex. — Die nach dem neuen Verf. erhältlichen Prodd. sollen in der Farbstoffindustrie Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 193449 vom 22/12. 1906. [3/1. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Cholin aus Lecithin.* Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei Anwendung von *Schwefelsäure* beliebiger Konzentration an Stelle von Salzsäure die bekannte Abspaltung des *Cholins* aus dem Lecithin beim Erwärmen überraschend einfach und glatt verläuft, ohne die unangenehmen Begleiterscheinungen aufzuweisen, welche das Arbeiten mit Salzsäure sehr erschweren. Das über die Doppelverb. des Cholins mit Quecksilberchlorid gereinigte Prod. bildet nach dem Eindampfen der wss. Lsg. eine schwach gelbliche M., die beim Anreiben krystallinisch erstarrt, die zur Identifizierung in das *Gold-* u. *Platindoppelsalz* übergeführt werden kann. Ersteres schmilzt in Übereinstimmung mit den BRIEGERschen Angaben (Ptomaine, I. Berlin 1885) bei 263—264°, während letzteres den von SCHMIDT angegebenen F. von 230—231° hat.

Kl. 12q. Nr. 193800 vom 5/12. 1906. [4/1. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Methylthiosalicylsäure.* Während G. MÜLLER (Inaug.-Diss. Zürich 1905, S. 27—28) beim Schütteln des Natriumsalzes der Dithiosalicylsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot S—S \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Lsg. unter ständiger Neutralisierung der Lsg. mit Soda und zeitweisem Erwärmen in mangel-

hafter Ausbeute den Dimethylester dieser S. erhielt, wird nun bei der Einw. methylierender Mittel, z. B. der Methylhalogenide oder der Methylester der Schwefelsäure, auf alkalische Lsgg. der Dithiosalicylsäure in der Wärme *Methylthiosalicylsäure*, $C_6H_4 \cdot (COOH)^1 \cdot [S(CH_3)]^2$, F. 168—169°, neben geringen Mengen des Methylesters derselben erhalten. Dieselbe soll zur Darst. von *Schwefelfarbstoffen* dienen.

Kl. 12q. Nr. 194365 vom 30/9. 1906. [20/1. 1908].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Diamino- und alkylierten Diaminobenzoylalkaminen*. Diese neuen, vor bekannten synthetischen lokalanästhesierenden Mitteln wie dem p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthanol (Novokain) durch bessere Wirkung ausgezeichneten, neutralreagierende Salze bildenden *Alkaminester der m-p-Diaminobenzoesäure* u. *der alkylierten m-p-Diaminobenzoesäuren* werden nun erhalten durch Veresterung der m-p-Diamino- oder der alkylierten m-p-Diaminobenzoesäuren mit Alkaminen, oder durch Reduktion der m-p-Dinitro-, Aminonitro-, bezw. Alkylaminonitrobenzoesäurealkaminester, oder durch Umsetzung von m-p-Diamino- oder alkylierten m-p-Diaminobenzoesäurehalogenalkylestern mit sekundären Aminen, oder endlich durch Erhitzen der m-p-Diamino- oder alkylierten m-p-Diaminobenzoesäureester mit Alkaminen. *m-p-Diaminobenzoyldiäthylaminoäthanol*, aus *m-p-Diaminobenzoesäure* oder deren *Methylester* und *Diäthylaminoäthanol* durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Öl; *Monochlorhydrat*, aus absol. A. Nadeln, F. 163°; ll. in W. und neutral reagierend gegen Kongo oder Lackmus. Bei Verwendung des Methylesters der m-p-Diaminobenzoesäure findet zunächst eine Spaltung in A. u. S. statt. Denselben Alkaminester erhält man auch, wenn man den aus *m-Nitro-p-aminobenzoesäure* und *Äthylenchlorhydrin* erhaltenen *m-Nitro-p-aminobenzoesäurechloräthylester* (aus A. bräunlichgelbe Nadeln oder Tafeln, F. 145—146°) mit Diäthylamin im Rohr auf 110—120° erhitzt (ölige mit Krystallen durchsetzte Krystallmasse) und das so erhaltene *m-Nitro-p-aminobenzoyldiäthylaminoäthanol* (gelbes Öl, *salzsaures Salz* aus A., gelbe Nadeln, F. 208°) mit Zinn u. Salzsäure reduziert.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man den aus m-p-Diaminobenzoesäure und *Äthylenchlorhydrin* erhaltenen *m-p-Diaminobenzoesäurechloräthylester* (aus Bzl.-Gasolin Nadeln, F. 80°) mit *Diäthylamin* im Rohr auf 110—120° oder den *m-p-Diaminobenzoesäuremethylester* mit *Diäthylaminoäthanol* im Ölbade auf 180—200° erhitzt und aus dem Reaktionsprod. die als Verunreinigungen darin enthaltenen nicht in Rk. getretenen Ausgangsmaterialen entfernt. *m-Amino-p-dimethylaminobenzoyldiäthylaminoäthanol*, durch Reduktion des aus *m-Nitro-p-dimethylaminobenzoesäure* oder deren *Methylester* u. *Diäthylaminoäthanol* erhaltenen *m-Nitro-p-dimethylaminobenzoyldiäthylaminoäthanols* (basisches gelbliches Öl), basisches Öl; *Chlorhydrat*, aus einem Gemisch von Essigäther u. A. Nädelchen, F. etwa 164°, ll. in W., reagiert neutral gegen Kongo u. Lackmus.

Kl. 12q. Nr. 194748 vom 15/1. 1905. [28/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179627 vom 27/11. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. zu Nr. 180291 und 180292; C. **1907**. I. 1365.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern*. Die wegen ihrer anästhesierenden Wrkg. wertvollen p-Aminobenzoesäurealkaminester lassen sich außer nach dem Verf. des Hauptpat. 179627 und dem des Zusatzes 180291 auch darstellen, indem man die *p-Aminobenzoesäurehalogenalkylester* mit sekundären Basen umsetzt. Die als Ausgangsprodd. dienenden p-Aminobenzoesäurehalogenalkylester gewinnt man entweder unmittelbar durch Veresterung der *p-Aminobenzoesäure* mit den *Halogenhydrinen* in Ggw. von Mineralsäuren, insbesondere konz. Schwefel-

säure oder durch Reduktion der *p-Nitrobenzoesäurehalogenalkylester*. So wird der *p-Aminobenzoylchloräthanolester*, aus verd. Ä. weiße Nädelchen, F. 86—87°, sowohl erhalten durch Reduktion des *p-Nitrobenzoylchloräthanols* (aus verd. A. Nädelchen, F. 56°, erhalten durch Erwärmen von *Äthylenchlorhydrin* mit *p-Nitrobenzoylchlorid*) in alkoh. Lsg. mit Zinnchlorür, als auch durch Veresterung der p-Aminobenzoesäure mit *Äthylenchlorhydrin*. Aus dem so erhaltenen p-Aminobenzoylchloräthanol wird sodann durch Erhitzen mit *Diäthylamin* im Einschmelzrohr auf 100—110° das *p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol*, $C_6H_4(NH_2)COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (aus verd. A. Krystalle, F. 51°; Monochlorhydrat, F. 156°) gewonnen. In analoger Weise gewinnt man aus dem p-Aminobenzoylchloräthanol u. *Piperidin* das *p-Aminobenzoylpiperidoäthanol*, F. 90°; Monochlorhydrat, F. 213°.

Das aus *Propylenchlorhydrin*, $CH_3CH(OH)CH_2Cl$, und p-Nitrobenzoylchlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade erhaltene *p-Nitrobenzoylchlorisopropanol* (gelbbraunes Öl, Kp_{17}. 195—196°) liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh., salzsaurer Lsg. das *p-Aminobenzoylchlorisopropanol*, allmählich erstarrendes Öl, aus Lg. Nadeln, F. 69; *Chlorhydrat*, aus einem Gemisch von Essigäther und absol. A. feine Blättchen, F. 186°. — Das schon im Hauptpat. beschriebene *p-Aminobenzoylpiperidopropanol* (aus Lg. Nädelchen, F. 82°) wird durch Erhitzen von *p-Aminobenzoesäurechlorisopropylester* mit Piperidin im Rohr auf 100—120° erhalten. — Durch Reduktion des *p-Nitrobenzoyldichlorpropanols* (aus Methylalkohol Nadeln, F. 62°, erhalten durch Erhitzen von *p-Nitrobenzoylchlorid* und *α-Dichlorhydrin* im Ölbade auf 150—160°) wird das *p-Aminobenzoyldichlorpropanol* (*Chlorhydrat* aus Essigäther feine Kryställchen, F. 172°) gewonnen. Dies liefert beim Erhitzen mit Piperidin das *p-Aminobenzoyldipiperidopropanol*, erstarrendes Öl, aus verd. A. oder Bzl. prismatische Blättchen, F. 158°.

Kl. 12q. Nr. 194883 vom 4/8. 1906. [1/2. 1908].

Richard Wolffenstein, Berlin, und **Oskar Böters**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von hydroxylierten Nitroverbindungen der aromatischen Reihe*. Dieses neue Verf. zur Darst. von *Nitrophenolen* beruht auf der Beobachtung, daß eine vorgängige Darst. der Phenole, bezw. die vorgängige Hydroxylierung der betreffenden *aromatischen KW-stoffe* nicht erforderlich ist, daß vielmehr der Eintritt der Phenolgruppe und der Nitrogruppe in einer Operation, die zudem sehr einfach ist, vorgenommen werden kann, wenn man die Nitrierung in Ggw. von *Quecksilber*, bezw. *Quecksilberverbindungen* vornimmt; so entsteht z. B. aus *Benzol Nitrophenol*, bezw. *Pikrinsäure*. Es erübrigt sich also auf diese Weise, aus dem Benzol erst vorgängig das Phenol darzustellen.

Die Rk. geht unter Entw. reichlicher Mengen nitroser Gase vor sich, indem der Sauerstoff, der zur B. der Hydroxylgruppe erforderlich ist, der Salpetersäure entnommen wird. Die Substitutionsprodd. des Benzols verhalten sich bei dieser Rk. gleich dem Benzol; so entsteht z. B. aus dem *Toluol Trinitrokresol* und *Mononitrooxybenzoesäure*. Die letztere S. entsteht auch bei der Nitrierung von Benzoesäure in Ggw. von *Quecksilbernitrat*, welche Rk. mit einer Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. gut verläuft. Aus *Chlorbenzol* entsteht mit 50%ig. Salpetersäure eine reichliche Menge *Pikrinsäure* neben *Chlornitrophenol*, aus *Naphthalin* entstehen ebenfalls unter Anwendung von 50%ig. Salpetersäure neben *Nitronaphthalin* 12% *Nitronaphthole*. Die Ausbeuteergebnisse sind je nach der angewandten Menge und Konzentration der Salpetersäure sehr verschieden. Auch *heterocyclische Verbb. mit aromatischen Ringen* unterliegen der gleichen Rk. So bildet sich z. B. aus dem *Chinolin* ein *Nitrooxychinolin* von den charakteristischen Eigenschaften der Nitrooxychinoline, nämlich der Löslichkeit in Soda, der Ausfällbarkeit durch Essigsäure aus dieser Lsg., einer charakteristischen Eisenchloridfärbung etc. Die genauere

Konstitution dieses Nitrooxychinolins ist noch nicht erwiesen. Als ein Beispiel dafür, daß sich neben der Nitrogruppe auch zwei Hydroxylgruppen bei der Rk. einführen lassen, sei die *Nitrierung des Anthrachinons* erwähnt. Dieses liefert bei Anwendung der neuen Nitrierungsmethode einen charakteristischen *tiefblauen Farbstoff*. Diese Farbstoffbildung tritt in der Anthrachinonreihe bekanntlich erst dann ein, wenn mindestens zwei Hydroxylgruppen in den Benzolkernen des Anthrachinons enthalten sind.

Kl. 12q. Nr. 194884 vom 13/1. 1907. [1/2. 1908].

Georges Imbert und **Consortium für elektrochemische Industrie**, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycinester*. Bei der bisherigen Darst. von Phenylglycinester aus Chloressigester und Anilin mußten auf 1 Mol. des Esters 2 Mol. Anilin verwendet werden, von welch letzteren 1 Mol. in Anilinchlorhydrat übergeht, so daß man also 1 Mol. Anilin ganz überflüssigerweise mit im Umlauf haben muß. Andere säurebindende Stoffe, z. B. Calciumcarbonat, an Stelle dieses einen Mol. Anilin in die Rk. einzuführen, erweist sich nicht als angängig, da die M. alsbald erstarrt, infolgedessen die Rk. nicht zu Ende geht. Die Verwendung eines Verdünnungsmittels ist daher angezeigt, als welches sich *Wasser* dadurch empfiehlt, daß es die entstehenden Metallchloride zu lösen imstande ist. Andererseits war aber zu befürchten, daß die Kondensation von Chloressigester und Anilin durch W. verhindert oder jedenfalls derartig verzögert werden würde, daß die Verseifung des Chloressigesters zu chloressigsaurem Salz — die tatsächlich zu beobachten ist — einen erheblichen Betrag angenommen hätte. Nun hat sich aber ergeben, daß die Rk. durch W. nicht schädlich beeinflußt wird. Es gelingt vielmehr, *Phenylglycinester* in guter Ausbeute und vorzüglicher Reinheit zu erzeugen, indem man äquimolekulare Mengen von *Chloressigester*, *Anilin* und eines geeigneten, säurebindenden Stoffes (anorganische Basen oder basisch wirkende Salze) in wässeriger Suspension miteinander erhitzt.

Kl. 21f. Nr. 194171 vom 10/4. 1906. [24/12. 1907].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen*. Wenn man Wolfram- und Molybdänfäden wie Osmiumfäden durch Glühen von aus dem pulverförmigen Metall und einem organischen Bindemittel hergestellten Fäden mittels des durchgeschickten elektrischen Stromes herstellen will, so erhält man aus Wolframcarbid, bezw. Molybdäncarbid bestehende, d. h. Kohlenstoff enthaltende Fäden, die erst noch einem Entkohlungsprozeß unterworfen werden mußten. Um dies zu vermeiden, werden nun als Bindemittel für das pulverförmige Metall solche aromatische Stoffe benutzt, die sich, wie *Campher*, *Pinenchlorhydrat* etc., ohne Rückstand verflüchtigen. Dabei kann noch ein flüchtiges Lösungsmittel dieser Stoffe, wie z. B. *Alkohol*, zum Anrühren der Bindemittel mit dem pulverförmigen Metall zu Hilfe genommen werden. Sonst ist das Verf. das übliche: Pressen von Fäden aus der M. und Glühen unter Luftabschluß mittels hindurchgeschickten elektrischen Stromes.

Kl. 21f. Nr. 194334 vom 17/2. 1907. [11/1. 1908].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Aus Metalloxyd bestehende und mit einem Metallmantel umgebene Elektrode für Bogenlampen*. Die neue *Bogenlampenelektrode* besteht aus dem vorzüglichen Lichtspender *Titanoxyd* (*Rutil*); da dieses aber nicht leitet, durch leitende Zusätze aber die Lichtstärke des Lichtbogens erheblich herabgesetzt werden würde, so wird das Titanoxyd in eine Metallhülse gebracht, indem es z. B. gepulvert in eine Eisenröhre gepreßt wird. Die Zündung wird auf irgend eine bekannte Weise bewirkt.

Kl. 21f. Nr. 194348 vom 25/7. 1905. [2/1. 1908].

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus den Metallen Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium für elektrische Glühlampen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die genannten, im *kolloidalen Zustand* z. B. durch Elekrolyte niedergeschlagenen Metalle, wenn man aus ihnen das mechanisch anhaftende W. durch vorsichtiges Auspressen, Absaugen, langsames Verdunsten oder eine Kombination dieser Vorgänge entfernt, äußerst homogene, plastische MM. bilden, die ohne jedes Bindemittel fest zusammenhängend bleiben, wie Ton durch Pressen, Drücken etc. in jede beliebige Form gebracht werden können u. beim langsamen Trocknen ohne wesentliches Schwinden u. ohne rissig zu werden, zu alabaster- bis beinharten MM. von dunkler Farbe, unmetallischem Aussehen, mit homogenem, dichtem Gefüge u. dementsprechend muscheligem Bruch erhärten. Dieselben MM. entstehen auch, wenn man trockene *Hydro-* oder *Organosole*, Gele oder gallertartige, amorphe Pulver der fraglichen Metalle mit W. oder Aceton, Glycerin, Chlf., Xylol verrührt oder knetet. Solche plastischen MM. sind imstande, ca. die Hälfte ihres Gewichtes an denselben Metallen in Form von feinem Staubpulver, entweder von vornherein durch die Darst. (z. B. elektrische Zerstäubung) oder mechanisch beigemengt, aufzunehmen, ohne daß ihre Plastizität erheblich vermindert wird. Dabei können auch verschiedene *Metallkolloide* oder Metallpulver angewendet werden, infolgedessen in der Endphase des Verf. Legierungen erhalten werden.

Werden aus solchen MM. durch Auspressen aus glatten, am besten in Edelstein gearbeiteten, minimalen (0,1—0,2 mm Durchmesser) Öffnungen Fäden geformt und diese nach dem Trocknen z. B. mittels des hindurchgeleiteten elektrischen Stromes im Vakuum oder in neutraler oder reduzierender Atmosphäre auf Weißglut erhitzt, so erhält man vollständig gleichmäßige Glühkörper, welche in der evakuierten oder mit neutralen Gasen gefüllten Birne eine wesentlich höhere Erhitzung als Osmium vertragen, infolge ihrer Gleichmäßigkeit eine hervorragend lange Lebensdauer besitzen und einen hohen Lichteffekt (mehr und weißeres Licht als Osmiumdrähte) ergeben. Zum Verbinden dieser Glühkörper mit den Fadenträgern, bezw. Einführungsdrähten werden dieselben plastischen MM. wie zu den Glühfäden selbst verwendet, indem man die etwas flüssiger gehaltene plastische M. ohne Zufügung eines Bindemittels auf die zu verbindenden Stellen aufträgt u. nach dem Trocknen entweder im Vakuum oder in neutraler Atmosphäre, am besten in Wasserstoff, auf Weißglut erhitzt. Die *kolloidalen Metalle* werden nach den Methoden von WRIGHT oder WEDEKIND oder BILLITZER oder nach der modifizierten BREDIGschen elektrischen Zerstäubungsmethode erhalten.

Kl. 21f. Nr. 194890 vom 30/7. 1905. [27/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus kolloidalen, schwerschmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen.* Wie die im Hauptpatent genannten Metalle lassen sich nun auch Bor und Silicium in ganz gleicher Weise zur Herst. von *Glühfäden für elektrische Lampen* verwenden; auch können Stickstoffverbindungen dieser Metalloide, z. B. *Borstickstoff* und *Siliciumstickstoff*, in kolloidalem oder höchst fein verteiltem Zustande den plastischen Massen beigemengt werden. Bei Erzeugung von Glühkörpern, welche aus mehreren Kolloiden oder aus Kolloiden und Pulvern hergestellt werden sollen, mengt man zunächst die Kolloide, z. B. die gel. Sole, bezw. suspendiert die Pulver gleichmäßig in den gel. Solen und dickt hierauf die Kolloide durch Abdampfen ein oder gelatiniert sie durch Hitze oder schlägt sie gemeinsam durch Elektrolyte nieder, wodurch eine innige Mischung der Bestandteile gesichert wird. Die so gewon-

nenen plastischen Massen und auch die des Hauptpatents glüht man nun in der Weise, daß man die aus ihnen erzeugten kolloidalen Körper nach dem Trocknen über 60° erhitzt, um sie leitend zu machen, und hierauf durch Hindurchleiten des elektrischen Stromes bei Abwesenheit von Gasen, welche die Substanz angreifen, am besten im Vakuum, allmählich auf höhere Temperatur bringt und schließlich zur Weißglut erhitzt.

Kl. 21f. Nr. 194891 vom 3/8. 1905. [27/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus kolloidalen, schwerschmelzbaren Metallen.* Auch *Platin*, *Osmium* und *Iridium* lassen sich nun in ganz gleicher Weise und in allen Kombinationen wie nach dem Haupt- und dem ersten Zusatzpatent zu Glühkörpern verarbeiten.

Kl. 21f. Nr. 194892 vom 3/8. 1905. [25/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen zwischen Glühkörpern und Einführungsdrähten.* Auch *Bor* und *Silicium* lassen sich nun in ganz gleicher Weise wie nach dem Hauptpatent und in allen Kombinationen wie dort zur Herst. der Verbb. zwischen Glühkörpern und Einführungsdrähten verwenden.

Kl. 21f. Nr. 194893 vom 20/1. 1906. [30/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus kolloidalen, schwerschmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen.* Auch *Arsen* oder *Antimon* lassen sich nun in kolloidalem oder staubförmigem Zustande den im Hauptpatent bei der Herstellung von Glühkörpern für elektrische Lampen benutzten plastischen Massen zusetzen; man kann aber statt oder neben Arsen und Antimon in reinem Zustande auch deren *Sauerstoff-* oder *Schwefelverbb.* in kolloidalem oder gewöhnlichem Zustande den nach dem Hauptpatent oder nach den Zus.-Patenten 194890 und 194891 erhaltenen plastischen Massen einverleiben; das Erhitzen auf Weißglut muß dann natürlich in einer reduzierenden Atmosphäre vorgenommen werden, und die plastischen Massen sollen dann keine *Nitride vor Bor oder Silicium* enthalten. Durch die Beigabe von Arsen und Antimon soll die *Schmelztemperatur der Glühkörper* noch erhöht und eine noch günstigere Umwandlung der elektrischen Energie in Licht gesichert werden.

Kl. 21f. Nr. 194707 vom 5/8. 1905. [14/1. 1908].

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von stromleitenden Verbindungen zwischen Glühkörpern aus Leitern erster Klasse, insbesondere Kohlenfäden und den stromzuführenden Teilen bei elektrischen Glühlampen.* Als *Lot zur Verb. der stromzuführenden Teile mit den Glühfäden* sollen die hochschmelzenden *Metallcarbide*, bezw. ihre festen Lsgg. in überschüssigen Metallen, insbesondere die Kohlenstoffverbb. der höchstschmelzenden Metalle, wie z. B. Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Vanadium, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Nickel, Kobalt u. Eisen dienen. Alle diese Carbide haften in geschmolzenem Zustande fest an der Kohle u. bilden einen durch wiederholtes Eintauchen in das geschmolzene Carbid beliebig zu verstärkenden metallischen Überzug. Zur Herst. der fraglichen Verbb. kann man die betreffenden Carbide nach bekanntem Lötverf. in geschmolzenem Zustande auf die Lötstellen aufbringen, oder man verwandelt sie mit Hilfe eines Bindemittels in eine streichbare M., bringt diese auf die Ver-

bindungsstellen auf und erhitzt sie nach dem Trocknen in irgendeiner geeigneten Weise, event. unter Luftabschluß, sei es im Vakuum oder in Gasen oder Dämpfen, z. B. Leuchtgas, Wasserstoff, Stickstoff, Benzindampf etc., entweder auf gewöhnliche Weise oder mit Hilfe des elektrischen Stromes oder Lichtbogens, um durch Schmelzen oder Sintern des Lots eine Verb. zu bewirken.

Man kann auch das als Lot dienende Carbid erst während des Lötprozesses selbst erzeugen, indem man schwer schmelzbare Metalle in feinster Pulver- oder Staubform mit Kohlenstoff oder einer beim Erhitzen Kohlenstoff abgebenden Verb. mit einem Bindemittel zu einer streichbaren M. verarbeitet, diese auf die Verbindungsstelle aufträgt u. nach dem Trocknen behufs Lötung wie oben angegeben erhitzt.

Kl. 21f. Nr. 194349 vom 30/3. 1906. [11/1. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen aus oxydhaltigem Thoriummetall mit oder ohne Beimengungen anderer schwer schmelzbarer Metalle.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß selbst das *oxydhaltige* (bis etwa 10 u. mehr % Oxydgehalt) *Thorium* eine so hohe Duktilität besitzt, daß es sich zu gleichmäßigen Drähten, Stäben und Bändern ziehen läßt, und besteht demgemäß darin, daß das oxydhaltige Metall durch einen Zieh- oder Walzprozeß in die Form des fertigen Glühfadens gebracht wird. Vorteilhaft wird aber das Metall zur Erzielung möglichster Homogenität noch vorher einem sorgfältigen Schmelzprozeß unterworfen, wobei auch alle fremden Bestandteile, die unterhalb der Schmelztemperatur des Thoriums flüchtig oder zerstäubbar sind, entfernt werden. Hierzu wird das Thorium am einfachsten durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes in einem Vakuumofen oder in einer indifferenten Atmosphäre längere Zeit im geschmolzenen Zustand erhalten. Nach einer besonderen Ausführungsform des neuen Verf. wird das oxydhaltige Metallpulver in einem Hohlkörper aus anderem ziehbaren Metall fest eingestampft und mit diesem zusammen einem Zieh- oder Walzprozeß unterworfen. Anstatt von Thorium allein, kann man auch von *Gemengen des Thoriummetalls mit anderen schwer schmelzbaren Metallen*, z. B. *Wolframmetall oder Tantalmetall*, ausgehen.

Kl. 21f. Nr. 194371 vom 6/9. 1906. [11/1. 1908].

Johann Lux, Wien, *Verfahren der Behandlung von Metalleuchtkörpern zwecks Beurteilung ihrer Qualität.* Die in Metalleuchtkörpern vorhandenen Stellen ungleichen Querschnitts, die den Gebrauchswert der Glühkörper stark beeinträchtigen, erkannte man bisher dadurch, daß man den Leuchtfaden im Vakuum durch den durchgehenden elektrischen Strom ganz kurze Zeit zum Glühen brachte, wobei dann die Stellen ungleichen Querschnitts durch Aufleuchten sichtbar, natürlich aber bei Unterbrechung des Stromes wieder unsichtbar wurden. Um sie nun dauernd sichtbar zu machen, werden nun die *Tantal-*, *Wolfram- etc. Glühkörper* in einer Atmosphäre, die mit den betreffenden Metallen in Rk. zu treten vermag, z. B. in einer solchen von Sauerstoff oder Luft, Schwefel oder von Halogenen ganz kurze Zeit durch die Einw. des elektrischen Stromes zum Glühen gebracht, wobei durch die Farbenänderung infolge der stattfindenden Oxydation (B. von Anlauffarben) schwächere Stellen des Leuchtkörpers dauernd erkennbar gemacht werden.

Kl. 21f. Nr. 194468 vom 22/7. 1906. [11/1. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Wolframverbindungen.* Zur Herst. einer plastischen M., die eine dem Leim ähnliche Klebkraft besitzt und sich leicht in für die Herst. elek-

trischer Glühfäden verwendbare lange Fäden ziehen läßt, wird *saures Ammoniumwolframat* (wozu auch *Ammoniummetawolframat* gehört) trocken in einem vorteilhaft luftleer gemachten Kolben auf etwa 300° erhitzt, bis die M. eine graugrüne, beim Erkalten wieder verschwindende Farbe angenommen, bezw. bis eine Probe nicht mehr klar l. in W. ist. Mit h. W. oder nach kurzem Kochen in W. ergibt die M. eine zähe Paste, die wie Leim klebt und sich zu Fäden ziehen läßt.

Kl. 21f. Nr. 195030 vom 20/5. 1906. [25/1. 1908].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Wolframverbindungen.* Diese zur Herst. von *elektrischen Glühfäden* selbst oder als Bindemittel bei der Herst. solcher Fäden aus anderen plastischen Massen zu verwendende plastische M. wird erhalten, indem eine Lsg. von *Wolframsäurehydrat* in *Ammoniak* bis zur Ausscheidung von *Krystallflittern* gekocht wird, worauf diese längere Zeit, zweckmäßig auf 250° erhitzt werden. Kocht man diese Flitter weiter mit W., so verwandelt sich nach einiger Zeit plötzlich die ganze M. in einen zähen, plastischen Brei, der leicht mit oder ohne andere Zusätze zu Fäden gespritzt werden kann, und der nach dem Trocknen eine sehr feste Masse bildet. Wird diese fein zerrieben, so kann sie mit W. leicht wieder plastisch gemacht werden.

Kl. 21f. Nr. 194653 vom 12/8. 1905. [18/1. 1908].

Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für elektrische Glühlampen aus hitzebeständigen, unedlen Metallen, insbesondere aus Molybdän, Wolfram, Vanadium, Tantal.* Um bei dem Verf. zur Entfernung des Kohlenstoffs aus den Rohglühkörpern gem. Pat. 182683 (vgl. C. 1907. I. 1712) die Gefahr, den Faden zu verbrennen, auszuschließen, wird an Stelle der dort benutzten, Sauerstoff enthaltenden Glühatmosphäre nun eine solche aus *Stickstoff* und *Wasserstoff*, bezw. von *Ammoniak* benutzt, wodurch ebenfalls der Kohlenstoff entfernt wird. Besonders geeignet ist dieses Verf., um aus *kohlenstoffhaltigen Wolfram- und Molybdänfäden* den Kohlenstoff zu entfernen.

Kl. 21f. Nr. 194894 vom 13/4. 1906. [28/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193920 vom 12/9. 1905; vgl. S. 688.)

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung besonders dünner Metallfäden für elektrische Glühfäden.* Das Verf. des Hauptpat. wird nur dahin abgeändert, daß man an Stelle der schwerschmelzbaren Metalle, ihrer Oxyde oder Sulfide nun Mischungen dieser Stoffe verwendet, infolgedessen man Fäden aus den *Legierungen der schwerschmelzbaren Metalle* erhält.

Kl. 21f. Nr. 194896 vom 29/5. 1907. [29/1. 1908].

François Jean Planchon, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Metallfäden für Glühlampen.* Um Glühfäden von möglichst gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhalten, wird nun eine plastische M. verwendet, welche dadurch erhalten wird, daß aus einer Mischung einer wss., bezw. alkal. Lsg. eines *Albuminoids* (*Gelatine*, *Casein* etc.) mit *Alkaliwolframaten*, *-molybdaten*, *-uranaten*, *-titanaten* oder *-tantalaten* Ndd. durch eine verd. S. ausgefällt werden, welche nach dem Waschen einzeln oder gemischt event. unter Beigabe eines Bindemittels mittels W. oder einer alkal. Lsg. in eine plastische M. umgewandelt, in bekannter Weise zu Glühfäden geformt und nach dem Trocknen und Erwärmen mittels des hindurchgeleiteten elektrischen Stromes auf hohe Temperatur gebracht werden. Die Verb. kann aber auch in einer alkal. Lsg. gelöst werden, wobei dieser Lsg. eine derartige Konsistenz erteilt wird, daß sie unter dem Einfluß des Eigengewichts oder infolge eines

Druckes durch eine Öffnung von bestimmtem Querschnitt ausfließt. Der so erhaltene Faden wird in einer Lsg. von verd. S. aufgefangen, welche durch Nd. den Faden in einen genügend widerstandsfähigen Faden umwandelt, worauf er in obiger Weise weiter behandelt wird. An Stelle mit den genannten Alkalisalzen der Wolframsäure etc. können die Albuminoide auch mit einer *Para- oder Metaverbindung von Wolfram-, Phosphorwolfram-, Phosphormolybdän-, Siliciumwolfram- oder Siliciummolybdänsäure* gemischt werden.

Kl. 22a. Nr. 193451 vom 14/10. 1906. [4/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 188909 vom 25/4. 1906; vgl. C. 1907. II. 1668.)

M. Sulzberger, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, die den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten.* Den *Fettfarben* des Hauptpatentes überaus ähnliche Azofarbstoffe werden nun erhalten, wenn man nicht, wie dort, Verbb. anwendet, welche den Fettsäurerest in dem diazotierten Arylid enthalten, sondern daß man Diazokörper, welche keinen Fettsäurerest enthalten, mit Aminbasen, welche den Fettsäurerest enthalten, kuppelt. Diese Aminbasen müssen noch eine oder mehrere Amino- oder Oxygruppen, bzw. gleichzeitig Amino- u. Oxygruppen enthalten. Das neue Verf. bietet in einer Reihe von Fällen Vorteile, indem entweder die Ausgangsmaterialien leichter zugänglich sind, oder die B. des Farbstoffs schneller und vollständiger verläuft. Als Fettsäuren kommen die in den (natürlichen) Fetten vorkommenden in Betracht, so im wesentlichen die *Stearinsäure, Palmitinsäure* u. *Ölsäure* (u. ihre Gemische). Der Acidylrest einer derselben wird an Stelle eines Wasserstoffatoms in ein aromatisches Amin (Naphthylamin, Benzidin) eingeführt, das außerdem auch eine Amino- oder Oxygruppe (auch mehrere Amino- oder Oxygruppen) enthält. Und zwar ist es nicht notwendig, daß solche Amino- oder Oxygruppe (oder Gruppen) von vornherein gleich in dem Amin vorhanden sind zur Zeit, wo der Säurerest in dasselbe eingeführt wird, vielmehr können sie erst nach Einführung des Säurerestes in das Amin gebracht werden, so z. B. durch Nitrieren und Reduzieren des entstandenen *Fettsäurearylids* und im Falle, wo ein *Oxyfettsäurearylid* erwünscht ist, durch Ersatz der Amino- durch die Oxygruppe. Natürlich kann man aber auch gleich von einem Diamin oder Aminophenol (Aminonaphthol) ausgehen u. in dieses den gewünschten Fettsäurerest einführen, wodurch ein Oxy- (*Amino-*) *Fettsäurearylid* erhalten wird, das sich sofort mit einem Diazosalz zu dem gewünschten Azofettfarbstoff umsetzen wird. — Beschrieben sind eine Reihe von Farbstoffen aus *p-Aminostearinsäureanilid* (erhalten durch Nitrieren und Reduzieren des *Stearinsäureanilids* oder durch Verschmelzen von p-Phenylendiamin mit Stearinsäure), aus dem aus *p-Aminophenol und Palmitinsäure gebildeten Oxyarylid*, aus dem aus *Benzidin und Palmitinsäure gebildeten Arylid*, aus *Naphthylaminpalmitat* (farblose Krystalle) in Kombination mit Diazosalzen (Diazobenzolchlorid).

Kl. 22a. Nr. 193724 vom 31/10. 1906. [30/12. 1907].

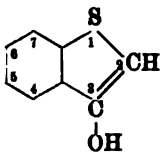
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen.* Diese Oxyazofarbstoffe werden erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von *o-Aminooxysulfo-* und *-carbonsäuren* und *Derivaten* derselben mit *3-Oxy-(1)-thionaphthen* oder *3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure* oder deren *Halogen-, Alkyloxy- und Alkylthioderivaten* umsetzt. Die Carbonsäure reagiert mit den Diazoverbb. unter Abspaltung von Kohlensäure, so daß daraus dieselben Farbstoffe wie aus dem 3-Oxy-(1)-thionaphthen erhalten werden. Die aus saurem Bade erhaltenen und gekupferten, violetten Färbungen sind durch Schönheit und Echtheit ausgezeichnet. Als o-Aminooxysäuren werden genannt: Die 6- und die 5-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure, 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure, 2-Amino-

phenol-4-sulfosäure und die entsprechende Carbonsäure; als Derivate der 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure die *6-Chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure*, die *6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure* und die *6-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure*.

Die 6-Chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure erhält man z. B. durch Alkalischmelze aus der *4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure*. Sie scheidet sich aus der Lsg. der Schmelze beim Ansäuern ab, zers. sich beim Kochen mit W. unter B. von *Chloroxythionaphthen* und zeigt keinen charakteristischen F. Die 4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure ihrerseits ist erhältlich aus der *4-Chloranthranilsäure*, indem man diese diazotiert und mit Kaliumxanthogenat umsetzt und dann Chloressigsäure in alkal. Lsg. einwirken läßt; aus h. W. gelbliche Kryställchen, F. 190—195° unter Sintern.

Durch Oxydation u. folgende Reduktion des *2-Nitro-4-acettoluids* gewinnt man *4-Acetamino-2-aminobenzoesäure*. Diese gibt, diazotiert mit Xanthogenat und dann mit Chloressigsäure umgesetzt, die *4-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure*. Durch Verseifung, Diazotieren, Umsetzung mit Xanthogenat und folgendes Kochen mit methylschwefelsaurem Natrium in alkal. Lsg. entsteht die *4-Methylthiophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure*, welche durch SS. aus der alkal. Lsg. gefällt wird. Aus W. gelbliche Nadeln, F. etwa 220°. Verschmilzt man diese mit Ätzkali bei 180—220°, so entsteht die 6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, in W. wl., zers. sich beim Kochen mit W. unter B. von *6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen*. Beide Verbb. geben mit Nitrit und Salzsäure ein in Nadeln krystallisierendes, gelbes *Nitrosoderivat*.

Durch Acetylieren der *Aminophenolcarbonsäure*, $OH : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 4$, folgende Behandlung mit Methylsulfat in alkal. Lsg., dann folgende Abspaltung der Acetylgruppe gewinnt man die *Methoxyanthranilsäure*, die durch Diazotieren, Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und dann mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung in *4-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure* übergeführt wird; in W. wl. Blättchen, F. 224—225° unter Zers. Aus ihr entsteht durch Alkalischmelze die 6-Methoxyl-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, in W. wl. Sie wird aus alkal. Lsg. als Pulver gefällt. Beim Kochen mit W. zersetzt sie sich unter B. von *6-Methoxyl-3-oxy-(1)-thionaphthen*; sie zeigt keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Die Oxythionaphthencarbonsäuren und die Oxythionaphthene sind nicht als chemisch reine Verbb. isoliert worden, da sie leicht veränderlich sind. Die Carbonsäuren sind in W. wl., beim Umkrystallisieren spalten sie leicht Kohlensäure ab, und es entstehen die mit Wasserdampf flüchtigen Oxythionaphthene, die ihrerseits schon an der Luft oxydiert werden. Charakteristisch für die Oxythionaphthene und die Carbonsäuren ist ihre Umwandlung in *Thioindigo*, bezw. Derivate unter Einw. von alkal. Ferricyankalium, sowie die Entstehung gelber Nitrosoderivate bei der Einw. von Nitrit und Salzsäure. Den vorstehenden Bezeichnungen des Oxythionaphthens und seiner Derivate liegt nebenstehendes Schema zugrunde.



Kl. 22b. Nr. 194197 vom 13/12. 1906. [13/1. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe werden nun auch erhalten, wenn man *Anthranol* u. dessen Derivate, z. B. *Aminoanthranol* (erhalten durch Reduktion von α-Aminoanthrachinon), mit Schwefelsäure erhitzt. Diese Farbstoffe sind identisch mit den aus den entsprechenden Anthrachinonderivaten, wie z. B. Anthrachinon, Aminoanthrachinon etc., durch Behandeln mit Metallen in schwefelsaurer Lsg. entstehenden Prodd. Dabei wurde ge-

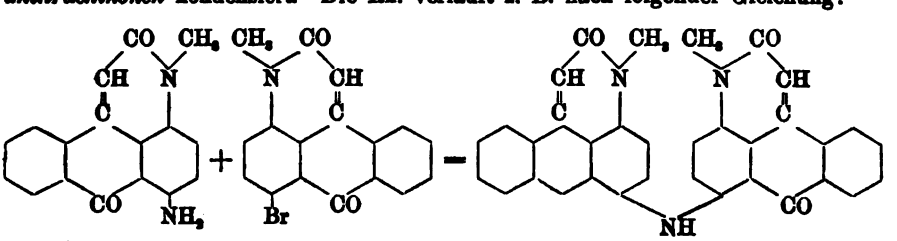
fanden, daß bei letzterem Verf. aus dem Anthrachinon und seinen Derivaten intermediär die betreffenden Anthranole entstehen, welche dann durch Einw. der Schwefelsäure in die Küpenfarbstoffe übergehen.

Kl. 22b. Nr. 194252 vom 23/8. 1906. [17/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 185221 vom 27/6. 1904; vgl. C. **1907**. II. 767.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Wie die im Hauptpat. benutzten Kondensationsprodd. (*Benzanthrone*) gehen nun auch die *Halogenbenzanthrone* (vgl. Zusatzpat. 6719 zum franz. Pat. 349531), z. B. *Chlorbenzanthron, Mono- und Dibrombenzanthron*, beim Behandeln mit Ätzalkalien oder Alkalialkoholaten überraschend leicht u. glatt in *Küpenfarbstoffe* über. Die erhaltenen Farbstoffe, welche zum Teil halogenhaltig, zum Teil halogenfrei sind, zeichnen sich durch hervorragend echte, leuchtend rotstichige violette Nuancen aus. Die durch Halogenisierung der aus Benzanthron erhaltenen Farbstoffe, gemäß brit. Pat. 22519/05 dargestellten Farbstoffe sind sämtlich halogenhaltig u. von den vorstehenden verschieden.

Kl. 22b. Nr. 194253 vom 13/11. 1906. [17/1. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracenderivaten.* Neue Anthracenfarbstoffe, bezw. Ausgangsmaterialien für solche, werden erhalten, wenn man die Amino-, bezw. Halogenderivate der nach Pat. 192201 (vgl. S. 571) erhältlichen *Anthrapyridone* mit *Halogen-*, bezw. *Aminoanthrapyridonen* oder Aminoanthrapyridone mit *Halogenanthrachinonen* oder Halogenanthrapyridone mit *Aminoanthrachinonen* kondensiert. Die Rk. verläuft z. B. nach folgender Gleichung:



+ HBr.

Bei Verwendung von Halogen- oder Aminoanthrachinon als eine Komponente tritt dann im fertigen Prod. an die Stelle eines Anthrapyridinkernes ein Anthrachinonkern, so daß ein Anthrapyridon- und ein Anthrachinonkern miteinander verbunden sind. Ausgangsmaterialien: *1-Acetylmethylamino-4-aminoanthrachinon*, rostrotes Krystallmehl; Lsg. in Pyridin: orange; Lsg. in konz. Schwefelsäure: schwach gefärbt; Lsg. in schwach erwärmter Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: violettrot mit roter Fluorescenz. — *1,4-Aminoanthrapyridon*, aus vorstehendem Aminoanthrachinon nach Pat. 192201, grünschimmernde Blättchen; Lsg. in Pyridin: orangerot mit grünlichgelber Fluorescenz; Lsg. in konz. Schwefelsäure: gelblich mit grüner Fluorescenz; Lsg. in erwärmter, mit Borsäure versetzter Schwefelsäure: gelb mit intensiv grüner Fluorescenz. — *1-Acetylmethylamino-5-aminoanthrachinon*, braunrotes Krystallmehl; Lsg. in Pyridin: orangerot; Lsg. in konz. Schwefelsäure: fast farblos; Lsg. in erwärmter, mit Borsäure versetzter Schwefelsäure: violett mit roter Fluorescenz. — *1,5-Aminoanthrapyridon*, aus vorstehendem Aminoanthrachinon, braune Krystalle; Lsg. in Pyridin: orangegelb; Lsg. in konz. Schwefelsäure: bräunlichgelb; in erwärmter, mit Borsäure versetzter Schwefelsäure: gelbbraun. — *Kondensationsprod.* aus 4-Amino-1-anthrapyridon +

Bromanthrapyridon, violette Nadeln; Lsg. in h. Chinolin: violett; Lsg. in kons. Schwefelsäure: blaugrün; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: grün. — *Kondensationsprod.* aus α-Aminoanthrachinon + Bromanthrapyridon, dunkelbraune Prismen; Lsg. in h. Chinolin: korinthrot; Lsg. in kons. Schwefelsäure: violett; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: schmutzigblau. — *Kondensationsprod.* aus β-Aminoanthrachinon + Bromanthrapyridon, braunes Krystallmehl; Lsg. in h. Chinolin: carmoisonrot; Lsg. in kons. Schwefelsäure: violett; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: kupferrot. — *Kondensationsprod.* aus 5-Amino-1-anthrapyridon + β-Chloranthrachinon, braune Krystalle; Lsg. in h. Chinolin: orange; Lsg. in kons. Schwefelsäure: grün; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: blau. — *Kondensationsprod.* aus 2,6-Diaminoanthrachinon + Bromanthrapyridon, braunes Krystallmehl; Lsg. in h. Cinolin: braunrot; Lsg. in kons. Schwefelsäure: violettrot; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: orangerot. — *Kondensationsprod.* aus 1-Oxy-4-aminoanthrachinon + Bromanthrapyridon, dunkelblaues Krystallmehl; Lsg. in h. Chinolin: blau; Lsg. in kons. Schwefelsäure: grünlichblau; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: grün. — Die Sulfosäure des Prod. aus 1-Oxy-4-aminoanthrachinon u. Bromanthrapyridon färbt ungebeizte Wolle blau.

Kl. 22a. Nr. 194196 vom 7/2. 1907. [13/1. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines braunen Schwefelfarbstoffs.* Während man aus dem *2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin* gemäß Pat. 113418 (vgl. C. 1900. II. 704) bei der Einw. von Polysulfid einen direkt färbenden schwarzen Farbstoff erhält, wird nun aus dem genannten Dinitrooxydiphenylamin ein rotbrauner Schwefelfarbstoff erhalten, wenn die Schwefelung bei Ggw. von Kupfersalzen ausgeführt wird.

Kl. 22a. Nr. 194199 vom 7/2. 1907. [13/1. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelbbraunen Schwefelfarbstoffs.* Dieser gelbbraune Schwefelfarbstoff wird erhalten durch Behandlung des durch Einw. von Dinitrochlorbenzol auf Amino-p-kresol, $OH:NH_2:CH_3 = 1:2:4$, entstehenden *2,4-Dinitrophenyl-2'-oxy-5'-methyldiphenylamin* mit Natriumpolysulfid in Ggw. von Kupfersalzen oder Kupfer.

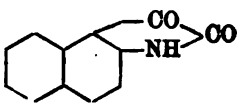
Kl. 22e. Nr. 193433 vom 27/1. 1907. [3/1. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos.* Diese bisher unbekannten *Tri-* u. *Tetrabromindigos* lassen sich in äußerst glatter Weise u. quantitativer Ausbeute erhalten durch Behandlung von *Indigo-* oder *Mono-* und *Dibromindigo* mit entsprechenden Brommengen in der Wärme unter Benutzung von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen, wie z. B. Nitrobenzol, o- u. p-Nitrotoluol etc. als indifferente Lösungs-, bezw. Suspensionsmittel. Die hierbei erhältlichen neuen Bromindigos sind zufolge ihrer tinktoriellen Eigenschaften äußerst wertvolle Farbstoffe, indem sie sich mittels der üblichen Küpungsmethoden glatt küpen lassen und ungebeizte Baumwolle in klaren, blauen Tönen anfärben, welche erheblich lebhafter u. grünstichiger sind als die mittels Indigo oder der bekannten Mono- u. Dibromderivate erzielten Nuancen und gegenüber letzteren überdies eine erheblich bessere Waschechtheit, sowie Chlorechtheit aufweisen. Die neuen höher bromierten Indigos bilden violette Kryställchen; je nach den Arbeitsbedingungen entstehen übrigens bei Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse nicht dieselben Tetrabromindigos. Eine Tabelle gibt das Verhalten der neuen Bromderivate gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln (Schwefelsäure, Oleum, Anilin, Nitrobenzol,

Chlf.), sowie deren Färbeeigenschaften (Farbe der Hydrosulfitküpe, Färbung auf Baumwolle) an.

Kl. 22e. Nr. 193970 vom 12/4. 1907. [7/1. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des β-Naphthindigos.* Durch direkte Halogenierung gelingt es nicht, wie beim Indigo und der Thioindigorotgruppe, tinktoriell wertvollere Halogenderivate des farbtechnisch wertlosen Naphthindigos zu erhalten, da dieser bei der direkten Behandlung mit Halogen, z. B. Brom vollkommen zerstört wird. Dagegen gelingt dies nun in der Weise, daß man zunächst *β-Naphthisatin*



(vgl. nebensteh. Formel) am zweckmäßigsten in Ggw. eines indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmittels der Einw. von Halogen oder halogenabgebenden Substanzen aussetzt und hierauf die entstandenen *Halogenderivate des β-Naphthisatins* (rotbraun gefärbte Kryställchen), event. nach deren Überführung in die entsprechenden Chloride, mit reduzierenden Agenzien, insbesonders Jodwasserstoffsäure behandelt und schließlich die so erhaltenen Reduktionsprodukte (hellgraugelbe Kryställchen) zum Farbstoff (*Bromnaphthindigo*, dunkelgrünes Krystallpulver) oxydiert. Man erhält so *halogensubstituierte β-Naphthindigofarbstoffe*, welche im Gegensatz zum β-Naphthindigo äußerst wertvolle Prodd. darstellen, da sie aus alkal. Küpe ungebeizte Baumwolle in lebhaften grünen Tönen wie der Naphthindigo selbst, aber von vorzüglicher Wasch- u. Chlorechtheit anzufärben vermögen.

Kl. 22e. Nr. 193971 vom 12/4. 1907. [8/1. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von beständigen Chlorderivaten des Indigos.* Das Verf. beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß sich Indigo direkt und in technisch befriedigenden Ausbeuten in wertvolle Chlorsubstitutionsprodd. überführen läßt, wenn man als indifferentes Lösungs-, bezw. Verdünnungsmittel *Nitrobenzol* verwendet, wobei es unnötig ist, gleichzeitig noch Chlorüberträger zu benutzen. Beschrieben ist ein *Monochlorindigo*, lebhaft blau gefärbtes Krystallpulver, in konz. Schwefelsäure anfänglich mit grüngelber Farbe l., welche Färbung beim kurzen Stehen durch Grün und Grünblau in Reinblau übergeht. In rauchender Schwefelsäure l. mit lebhaft blauvioletter Farbe, in Anilin in der Hitze zll. mit stark violettstichig blauer Farbe, in der Kälte swl. mit reinblauer Farbe; in Nitrobenzol in der Kälte swl. mit blauer, in der Hitze zll. mit blaustichig violetter Farbe. Beim Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln wird eine hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher Baumwolle in reinblauen Nuancen angefärbt wird, die sich gegenüber den mit Indigo erhaltenen Färbungen durch ihre bedeutend größere Lebhaftigkeit, bessere Ausgiebigkeit und wesentlich höhere Wasch- und Chlorechtheit auszeichnen.

Kl. 22e. Nr. 194094 vom 31/1. 1907. [13/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *α-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure* beim Erhitzen mit den reduzierend wirkenden Verbb. des Schwefels (*Alkalisulfiden*, den *Thiosulfaten* u. den verschiedenen Formen der *hydroschwefligen S.*) in alkal. Lsg. eine Reaktionsmasse ergibt, aus welcher man durch oxydierende Mittel, z. B. durch einen Luftstrom, blaue Farbstoffe erhält. Schweflige S. und ihre Salze zeigen die Wrkg. nicht. — Der neue Farbstoff, der anscheinend keinen Schwefel aus der reduzierend wirkenden Schwefelverb. aufgenommen hat, stellt kleine Krystallnädelchen vor, ll. in W.; unl. in A.; l. in Schwefelsäure mit

blauer Farbe. Auf Wolle erzeugt er in saurem Bade blaue Nuancen, die durch gute Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet sind.

Kl. 22e. Nr. 194136 vom 5/4. 1907. [31/1. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von fein verteilten, leicht verküpbaren, bezw. leicht löslichen Farbstoffen.* Für die Verküpbarkeit des Indigos und der übrigen Küpenfarbstoffe sowie der sogenannten Schwefelfarbstoffe, fernerhin für die Verwendung mancher dieser Farbstoffe als Körperfarben (*Blauen von Zucker*, *Färben von Papier* mit Indanthrenfarben) und die rationelle Ausnutzung vieler schwer- oder unlöslicher Farbstoffe, wie z. B. des Alizarins in den Färbebädern, ist es von großer Wichtigkeit, die Farbstoffe in möglichst fein verteilter Beschaffenheit zu erhalten. Dieses Ziel wird bei der gebräuchlichen Art der Abscheidung der Küpenfarbstoffe, z. B. durch Einblasen von Luft in die Lsg. ihrer Leukoverbb. oder Hydroverbb. oder bei anderen Farbstoffen durch Ausfällen ihrer Lsgg. mit SS., Kochsalz u. dergl. häufig nicht in befriedigender Weise erreicht. Dies gelingt nun, wenn man die Lsgg. der Farbstoffe, bezw. ihrer Leuko- oder Hydroverbb. mittels eines *Zerstäubers* in feine Tröpfchen überführt und in dieser Form mit dem zweckmäßig gleichfalls zerstäubten Fällungs- oder Oxydationsmittel, bezw. mit Luft in Berührung bringt. Die Zerstäubung kann entweder mittels eines Dampf-, Luft oder sonstigen Gas- oder Flüssigkeitsstrahles ausgeführt werden. Der Zerstäuber bewirkt eine Verteilung der Lsg. der Leukoverb., bezw. der Farbstofflsg. u. des Fällungsmittels in Tröpfchen minimalster Größe, aus welchen sich der betreffende Farbstoff in feinen Partikelchen ausscheidet.

Bibliographie.

Neuhauss, R., Anleitung zur Mikrophotographie. 2., umgearbeitete Auflage. Halle 1908. 8. 45 SS. mit 6 Figg. Mark 1.

Noyes, W. A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Deutsch von W. Ostwald. Leipzig 1907. 8. XXIV u. 722 SS. Mark 10.

Ostwald, W., Prinzipien der Chemie. Einleitung in alle chemischen Lehrbücher. Leipzig 1907. 8. XV u. 540 SS. mit Figg. Mark 8.

Post, J., et Neumann, B., Traité complet d'Analyse chimique appliquée aux Essais industriels. 2. édition Française, entièrement refondue, par **L. Gautier**. Tome I. Fascicule 1: Eau et eaux résiduaires; combustibles; pyrométrie; gaz des fumées, de chauffage etc. Paris 1907. 8. 223 pg. av. 104 figures. Mark 5,50.

— Le même. Tome II. Fascicule 1: Chaux, mortiers, ciments et plâtres, produits céramiques; verres et glaçures. Paris 1907. 8. 205 pg. av. 100 figures. Mark 5.

Poulenc, C., Les Nouveautés Chimiques pour 1907. Paris 1907. 8. XI et 348 pg. av. 1 portrait et 196 figures. Mark 3,50.

Richards, E. H. S., Food Materials and their Adulterations. 3. edition. Boston 1906. 8. 183 pg. cloth. Mark 5.

Silbermann, H., Fortschritte auf dem Gebiete der photo- und chemigraphischen Reproduktionsverfahren 1877—1906. 2 Bände. Leipzig 1907. Lex. 8. 307 u. 480 SS. mit Abbildungen. Mark 50.

Terry, H. L., India-Rubber and its Manufacture. With chapters on Gutta-Percha and Balata. London 1907. 8. 304 pg. with illustrations. cloth. Mark 6,50.

Schluß der Redaktion: den 24. Februar 1908.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien 1901:

ie dissiparische Arbeits-Methode

zur Behandlung

lüssiger und gasförmiger Massen im Grofs-
:riebe, besonders der Abwässer aus Städten,
Bergwerken, Fabriken etc.

von

Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln.

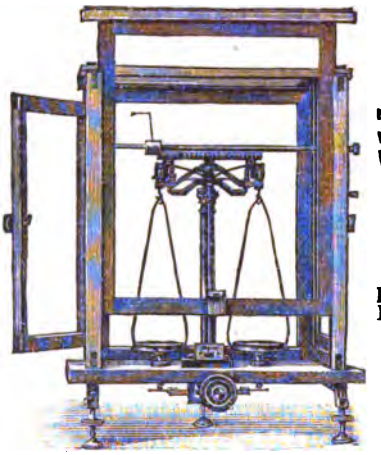
Preis 3 Mark.

n der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels
ı er vollständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um
ı den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher
scher wie physikalischer Effekte derart zu entwickeln, daß diese mit der
ar größten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.
icht bloß die chemische Industrie wird hieraus zur Herstellung ihrer
ıate den größten Nutzen ziehen, auch vom sanitären Standpunkt wird
·oschüre freudigst zu begrüßen sein, indem der Verfasser mit richtigem
die Mängel erkannt und beseitigt hat, welche bisher einer zufrieden-
den Reinigung der Fabrikwässer und der städtischen Abwässer (auch
erks-Gewässer) anhafteten. Das Nähere besagt die Schrift, indem sie
ıwendungen der Methode durch zahlreiche Zeichnungen erläutert. Nur
sei hervorgehoben, daß Freysoldt obenan die Notwendigkeit stellt,
ie zweckdienlichste Behandlung der Wässer nur die sein kann, bei
r zur Vermeidung des bisherigen Hauptübels »die Anstauung und An-
ung großer Massen« wegfallen und daher die Reinigung der Abwässer
schnell erfolgen muß, wie ihr Zufluß geschieht. Mit glücklichem Griff
azu der Verfasser Vorschläge und Mittel, indem er die in den Wässern
vorhandenen Naturkräfte dienstbar macht.
ie chemische Fabriken in der Anwendung der Freysoldt'schen Methode
·billigendes Mittel ihres Verfahrens zu begrüßen haben, so auch Salinen
ckerfabriken etc. ein billiges Eindunstungsmittel ihrer Soolen und Säfte —
ı Städte? — sie werden (wie viele gewerbliche Anlagen) es dem Verfasser
vissen, daß er ihnen Bahnen zeigt, durch deren Verfolgung sie nicht
ezwungen sind, schädliche Stoffe in die Flüsse zu leiten und diese zu
hen — Stoffe, die wertvoll genug sind, daß ihre Gewinnung den Städten
zu einer Einnahme-Quelle verhilft, wie ihre Ableitung bisher eine Ausgabe-
war. — Die Aufsichtsbehörden werden eine Handhabe mehr empfangen,
·erunreinigungen von öffentlichen Gewässern fern zu halten.

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente

von F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original - Sartorius-Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.

PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [226]

Vertreter in allen Ländern.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form.

Institut Dr. Schellenberg, Marburg a. Lahn.

Seit 20 Jahren erfolgreichste Vorbereitung auf alle Schulprüfungen, besonders auf **Prima-** und **Maturitätsexamen** neben gleichzeitigem Studium an hiesiger Universität. Große Zeitersparnis. Ganz individueller Unterricht. Herrliche gesunde Berglage neben dem Schlosse. [249]

Königliche Technische Hochschule zu Danzig.

Die Einschreibungen f. d. Sommerhalbjahr 1908 finden v. 2. März bis 30. April statt. Beginn d. Vorlesungen Ende April 1908. Das Progr. wird v. Geschäftszimmer g. Einsend. von 60 Pfg. einschl. Porto, in das Ausl. gegen 80 Pfg. versandt. **Der Rek**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

CHEMICAL LABORATORY,

Nr. 11.
S. 1017—1128.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
18. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Maraour (H.), Konstantes Niveau im Laboratorium 1017.

Richards (T. W.), Gebrauch von Zentrifugen 1017.

Differentialhahn 1017.

Büeler de Florin (H.), Dest. im Vakuum 1018.

Bose (E.) u. Conrat (F.), Silbermikrovoltameter 1018.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Michael (A.), Stereoisomerie und das Entropiegesetz 1019.

Mills (J. E.), Molekularattraktion 1019.

Richards (Th. W.) u. Mathews (J. H.), Beziehungen zwischen Kompressibilität, Oberflächenspannung etc. 1019.

Bakker (G.), Unabhängigkeit der Oberflächenspannung der schwarzen Flecke in dünnen Flüssigkeitshäutchen von ihren Dicken 1021.

Rosenstiehl (A.), Hydrolyse der Salze 1021.

Cathiard (A.), Anwendung von Flammen als Ventil für Wechselströme 1021.

Wehnelt (A.), Wehneltkathoden im hochgradigen Vakuum 1021.

Van Laar (J. J.), Al und die Spannungsreihe 1021.

Haber (F.), Rieff (A.) u. Vogt (P.), Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch heißes Porzellan 1022.

Strong (W. W.), Durchdringungskräftige Strahlung 1023.

Chanoz (M.), Wirkung der X-Strahlen auf die photogr. Platte 1023.

Trowbridge (J.), Phosphorescenz, hervorgebracht durch Kanalstrahlen 1023. — Anwendung eines longitudinalen magnetischen Feldes an einer X-Strahlenröhre 1024.

Becquerel (H.), Emissionsspektren der Fluorverbb. 1024.

Dufour (A.), Anomale Veränderungen der Spektrallinien im magnetischen Felde 1024.

Moore (B. E.), Zerlegung der Spektrallinien von Ba etc. im magnet. Felde 1024.
Kalandek (St.), Lichtabsorption in Anilinfarbelagg. 1024.
Mieli (A.), Kurven des momentanen Wärmeeffektes bei chem. Rkk. 1025.
Shukow (I.) u. Kurbatow (W.), Best. der Schmelztemperaturen der Metalle 1025.
Stieglitz (J.), Katalyse 1025.
Acree (S. F.), Katalyse 1026.

Anorganische Chemie.

Manchot (W.), Sauerstoffaktivierung 1026. — B. von Stickoxyden im Ozonisator 1026.
Kurbatow (W.), Polymorphe Form von J 1027.
Le Chatelier (H.) u. Wologdine (S.), D. des Graphits 1027.
Hinrichsen (F. W.), Reines Ammoniumchlorid 1027.
Meyer (J.) u. Trutzer (E.), Ammoniumnitrit 1028.
De Forcrand, Bildungswärme des wasserfreien Strontium- und Bariumoxyds 1028.
Roux (J.), Anormale Ionenbeweglichkeit bei seltenen Erden 1028.
Bakowski (A.), Bogenspektrum des Cers 1029.
Wyroubow (G.), Rubidiumdichromat 1029.
Müller (E.) u. Kapeller (F.), Reduzierende und oxydierende Kraft von Eisensalzen 1029.
Malfatti (H.), Eisensulfid 1029.
Binder (O.), Selbstentzündung von Schwefelmangan 1030.
Guichard (M.), Jodierung im Vakuum 1030. — Urantetrajodid 1030.
Baxter (G. P.) u. Wilson (J. H.), Atomgew. von Pb 1030.
Brislee (F. J.), Reduktion der Oxyde des Pb etc. durch CO 1030.
Bouzat, Ammoniakal. Cuprosulfat 1031.
Biron (E.), DD. von wss. Lagg. des $CdCl_2$ 1031. — Konzentrationsketten 1032.
Bose (E.), Gleichgewicht $2\,Au_{met} + Au^{\cdots} \rightleftharpoons 3\,Au^{\cdot}$ 1033.
Mallet (J. W.), Einw. von Hg auf Legierungen 1033.
Gwyer (A. G. C.), Legierungen des Al mit Cu etc. 1033.
Doński (L.), Legierungen des Ca mit Zn etc. 1035.
Urasow (G.), Legierungen des Cu mit Mg 1038.

Organische Chemie.

Menschutkin (B.), Gegenseitige Verdrängung der Komponenten der Molekularverbb. und Stabilität dieser letzteren 1039.
Kahan (Z.), Einw. von Hitze auf Alkyljodide 1040.
Faworski (Al.), Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Bromide von der Zus. $C_nH_{2n+1}Br$ und $C_nH_{2n}Br_2$ 1041.
Spring (W.), Farbe des Äthylenglykols und des Glycerins 1041.
Brown (A. C.) und Cowie (Th. F.), Einw. von Natriumäthylat auf Trichlormethylsulfochlorid 1041.
Reychler (A.), Darst. von Estern 1042.
Lewkowitsch (J.), Verwandlung von opt.-inakt. Triolein in ein opt.-akt. Glycerid und eine opt.-akt. S. 1042.
Wahl (A.), Dioximinobernsteinsäureäthylester 1042. — Dioximinobernsteinsäure 1042. — Isomerie des Dioximinobernsteinsäureäthylesters 1042. — Einw. von HNO_3 auf den Dioximinobernsteinsäureäthylester 1043.
Kiliani (H.), Saccharinsäuren 1043.
Irvine (J. C.) u. Moodie (A. M.), Derivate der Tetramethylglucose 1043.
Majima (R.) u. Kobayaski, Kondensation der Alkylguanidine mit Acetessigester etc. 1044.
Swarts (F.), Bildungswärme von organ. Fluorverbb. 1046.
Auwers (K.), Mesohydrie 1047.
Auwers (K.) u. Eisenlohr (F.), Oxyazoverbb. 1048.
Anschütz (R.), Einw. der Chloride des P auf Phenolsulfosäuren 1049.
Bülow (C.) und Sprösser (Th.), Benzyläthyl-m-aminophenol und seine Kondensation mit 1,3-Ketocarbonsäureestern zu Cumarinabkömmlingen 1050.
Kumagai (T.) und Wolffenstein (R.), Einw. von Kaliumpersulfat auf p-Kresol 1051.
Blanksma (J. J.), Intramolek. Atomverschiebung bei der Kalischmelze 1051.
Tijmstra (S.), Intramolekulare Atomverschiebung bei der Kalischmelze 1051.
Pauly (H.) und Richter (O. K.), Kondensation von Benzaldehyd mit cycl. Acetobasen 1052.
Reverdin (F.) u. de Luc (A.), Nitrierung des Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure 1053.
Fries (K.) und Fickewirth (G.), o-Vinylphenole 1053.
Lowry (T. M.) u. Magson (E. H.), Einfluß von Verunreinigungen auf die Mutarotation des Nitrocamphers 1055. — Carbonylchlorid als ein die Isomerisierung hemmendes Mittel 1055.
Blanc (G.), β-Campholenlacton 1056.
Bouveault (L.) u. Locquin (R.), Rac. Dihydrocamphersäure 1056.
Semmler (F. W.), Ayapanaöl 1057.
Daufresne (M.), Estragonöl 1057.
Herzig (J.) und Hofmann (B.), 2,5-Dioxybenzophenon 1058.
Marchlewski (L.), Chlorophyllgruppe 1058
Merunowicz (J.) u. Zaleski (J.), Hämine 1058.
Zaleski (J.), Verbrennung von Blutfarbstoffderivaten nach Dennstedt 1060.
v. Hemmelmayr (F.), Onocerin 1060.
Bezdrik (A.), Friedländer (P.) und Koeniger (P), Derivate des Thionaphthens 1061.
Compagno (J.), Halogenverbb. des 3-Oxy-γ-pyrons 1064.

inigs (W.) u. Bernhart (K.), N-p-Oxybenzylpiperidin 1064.
ibner (H.), β-Phenylierte Abkömmlinge des Chinolins 1065.
n Niementowski (St.), Kondensation der Anthranilsäure mit Benzoylessigester 1066.
edekind (E.) u. Wedekind (O.), Stereoisomerie durch Kombination von asymmetr. N mit asymmetr. C 1066.
ureu (Ch.) u. Valeur (A.), α- und β-Methylsparteine und Isosparteine 1068.
hrmann (F.) u. Schwarzenbach (R.), Prasindone 1069.

Physiologische Chemie.

m (M.), Pfeilgift Curare 1072.
rrison (E. F.), Combretum Sundaicum 072.
klasa (J.), Ernest (E.) u. Chocensky C.), Aerobe u. anaerobe Atmung erfrorener uckerrübenpflanzen 1072.
mbert (L.), Bence-Jones-Albumin 1073.
ki (St.), Anaerobe Mikroben in normalen örpergeweben 1073.
rence, Blut und die roten Urine 1073.
h (A.), In Tyrosinase tätige Peroxydase 074. — Wrkg. der Tyrosinase 1074. — erhalten der Peroxydase gegen Licht 1075. Stickstoffgehalt der Oxydationsfermente 075.
b (J.), Für die Eier von Strongylocentrotus tonische Zuckerlsg. 1075.
on u. Gautier (Cl.), Veränderungen des utes nach Injektionen von Atropin oder pton durch den Gallengang 1075.
nenthal (R.), Erythrolyt. Rolle der Milz i den Fischen 1075.
(M.), Abscheidung gebundener Glucuronre in die Galle 1076.
Willebrand (E. A.), Stoffwechsel fetthtiger Menschen 1076.
tius (J.), Lund (L.) u. Wärri (O.), fluß der Außentemperatur auf die Kohlenreabgabe beim Menschen 1076.
cki (St.), Physiolog. Funktion der Nebenre und des Adrenalins 1076.
ano (L.), Farbe der Jodlsg. in Beziehung therapeutischen Wrkg. 1076.
man (E. L.), Wirkung der Milchsäure das isolierte und überlebende Säugetierz 1076.
stedt (C.), Einw. von Digitalis und phantus auf den Kreislauf 1077.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

slaus (I. V. S.), Kefir 1077.
yljaew (A.), Einfluß der Bearbeitung Butter auf ihre Haltbarkeit 1077.
lici (R.), Reifen der Weichkäse 1078.
ler (J.), Eigelb 1078.
tini (A.), Weine von Urbino 1078.
on (A. L.) u. Bailey (E. M.), B. von ntigen Schwefelverbb. im Fleisch 1078.
nann (J. F.), Backfähigkeit u. Bleichen Mehle 1079.
Behre (A.), Große (F.) u. Thimme (K.), Fruchtsäfte 1079.
Baier (E.) u. Hasse (P.), Obst- u. Beerenfrüchte und Marmeladen 1080.
Fischer (K.) u. Alpers (K.), Fruchtsäfte und Marmeladen 1080.
Schwarz (F.) u. Weber (O.), Fruchtsaftstatistik 1080.
Röhrig (A.), Konzentrierte Fruchtsäfte 1080.
Halmi (J.). Ungarische Fruchtsäfte 1081.

Agrikulturchemie.

Vinassa de Regny (P.), Verhalten der Mineralien im Erdboden 1081.
Uzel (H.), Heterodera Schachtii 1081.
Andrlík (K.) und Urban (J.), Bedeutung des Natrons für die Zuckerrübe 1081.
Andrlík (K.), Erzeugung von Eiweißstoffen durch die Rübe 1082.
Cserhati (A.), Anbauversuche mit Zuckerrüben 1082.
Strohmer (F.), Briem (H.) und Stift (A), Mehrjährige Zuckerrüben 1082.
Le Clerc (J. A.), Einfluß des Klimas auf die Zus. des Hartweizens 1083.
Olivier (S. C. J.), Carbolineum 1083.
Kellner (O.), Verdaulichkeit getrockneter Kartoffeln 1083.

Mineralogische und geologische Chemie.

Millosevich (F.), Bildungsbedingungen natürlicher Kupfercarbonate 1083.
Morozewicz (M. J.), Nephelin 1084.
Sjögren (Hj.) und Sahlbom (N.), Radioaktivität von schwedischen Quellwässern 1084.
Jentzsch (F.), Radioaktivität der Kissinger Heilquellen 1085.
Brochet (A.), Radioaktivität der Quellen von Plombières 1085.

Analytische Chemie.

Mohr (O.), Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Unters. von Betriebswürzen 1085.
Krogh (A.), Tonometr. Best. der Gasspannungen in Fll. 1085. — Mikroanalyse von Gasen 1085.
Breteau (P.) und Leroux (H.), Best. des C und H in organ. Substanzen 1085.
Bay (I.), Best. des S in organ. Verbb. 1085.
Anema (P.) und Van Deventer (Ch. M.), Gasanalyse 1086.
Roloff (M.), Analyse der Mineralquellen 1086.
Foerster (F.), Elektroanalyse 1086.
Schoorl (N.), Mikrochem. Analyse 1086.
Ebaugh (W. C.) und Sprague (C. B.), Anwendung von Natriumcarbonat und Zinkoxyd zur Best. von S und As 1086.
Van Rijn (W.), Nachweis von Arsenik in Natriumfluorid 1087.
Reckleben (H.) und Lockemann (G.), Einw. von AsH_3 auf Lsgg. von Halogenen etc. 1087. — Best. des Gehaltes an AsH_3 von Gasen 1087.
Pouget (I.) u. Chouchak (D.), Best. des C 1088.

Bertrand (G.) und Javillier (M.), Best. kleiner Mengen von Zn 1089.
Pozzi-Escot (E.), Trennung und Best. von Kobalt und Nickel 1089.
Grossmann (H.) u. Schück (B.), Nachw. des Ni 1089.
Feerster (F.) und Treadwell jun. (W.), Elektroanalyt. Trennung von Ni u. Zn 1089.
Koch (H.), Titrimetr. Best. des Pb als Bleisulfid 1090.
Newton (H. D.), Volumetr. Best. des Ti 1091.
Kuntze (M.), Maßanalyt. Best. des Allylsenföls 1091.
Harding (E. P.) u. Doran (J.), Best. von CS_2 in einem Gemisch von Bzl. und CS_2 1092. — Techn. Best. von CS_2 im Leuchtgas 1092.
Skirrow (F. W.), Best. von Phenolen in Gaswasser 1092.
Utz (F.), Wertbest. der Pikrinsäure 1093.
Watts (F.) und Tempany (H. A.), Polarimetr. Best. von Rohrzucker 1094.
Wenglein (O.), Best. des Stärkegehaltes in Gersten 1094.
Hoffmann (J. F.) u. Ploetz (A.), Wasseraufnahmefähigkeit der Mehle 1095.
Peltrisot, Nachweis von Reis im Getreidemehl 1095.
Dunlop (H.), Prüfung von Spermöl und Walrat 1095.
Blarez (Ch.), Wässerung des Weines 1096.
Guérin (G.), Best. der reduzierenden Zucker in Rotweinen 1096.
Kraemer (H.) u. Sindall (H. E.), Prüfung von schwarzem Pfeffer 1096.
Lucchini (V.), Verfälschung des Santonins 1096.
Bruylants (P.), Aldehydbest. mittels Spektroskop 1097.
Vanderkleed (Ch. E.), Nachweis von Gurjunbalsam im Copaivabalsam 1097.
Hübner (J.), Charakterisierung der mercerisierten Baumwolle 1097.

Technische Chemie.

Goldberg (A.), Chemie des Wassers 1098.
Aufhäuser, Kesselspeisewasser 1098.
Müntz (A.) und Lainé (E.), Reinigung der Abwässer mit Torf 1099.
Nihoul (E.), Anwendung und Prüfung des Kalkes 1099.
Venator (W.), Eisenlegierungen und Metalle für die Stahlindustrie 1099.
Gahl (W.), Graphitausscheidung in Eisenkohlenstoffschmelzen 1099.
Lane (H. M.), Volumetr. Studie über Gußeisen 1100.
Andrlík (K.), Staněk (V.) u. Urban (J.), Ursachen eines abnormal weichen Schlammes 1100.
Dostál (J.), Diffusionsprozeß bei heißer und bei gewöhnlicher Arbeit 1101.
Harlay (V.), V. des giftigen Sternanis im Handel 1101.
Guareschi (I.), Farben der Alten 1101.
Brindejonc (G.), Veränderungen des natürlichen Kautschuks 1101.
Griffiths (R.), Aldehydgerbung 1102.
Paessler (J.), Färbung des Leders durch pflanzliche Gerbmaterialien 1102.

Patente.

Lilienfeld (L.), Erzeugung von seidenähnlichen, glänzenden Effekten auf Gewebe oder dergl. 1103*. 1104*.
Scholl (R.), Fixieren der aus Dianthrachinonyl erhältlichen Prodd. auf der Faser 1104*.
Parker (Th.), Rauchlos verbrennender, harter Brennstoff 1104*.
Ostwald (W.), Beseitigung von Nebeln in der chem. Technik 1104*.
Dennis (W. B.), Behandeln von Erzen etc. 1105*.
Hoppe (G.), Waschen und Reinigen von Knochenkohle 1105*.
Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Erzeugung festhaftender Bleisuperoxydüberzüge auf Elektrodenkohle 1105*.
Petersson (A. J.), Ununterbrochene Herst. von Calciumcarbid 1106*. — Herst. von Carbid im elektr. Ofen 1106*.
Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Wasserfreies, pulveriges Natriumhydrosulfid 1106*. — Reinigung von Arsenchlorür enthaltenden Fll. 1108*. — Überführung von Schwefelnatrium in wasserfreies Natriumcarbonat und H_2S 1109*.
Roberts (I. L.), Salzsäure 1107*.
Clayton (Th. A.), Schwefelofen 1107*.
von Seemen (E.), Magnesiumsilicate 1107*.
Niedenführ (O.) geb. Chotko, Turmartige Kondensationsvorrichtung für Gase und Dämpfe 1108*.
Couleru (M.), Chlorate und Perchlorate der Alkalien 1108*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Chlorverbb. des Kalks und konz. Calciumhypochloritlsgg. 1109*.
Herzberg (M.), Bariumoxyd aus Bariumcarbonat 1110*.
Dieffenbach (O.), Alkalimanganate 1110*. — Hydratisierung von Oxyden des Mn 1111*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leichtl. und beständige Doppelverbb. des Thioharnstoffs mit Silbersalzen 1111*. — Methylencitronensäure 1111*. — Oxalkylsubstituierte Derivate von Xanthinbasen 1114*. — Chloraminophenolsulfosäure 1114*. Gewinnung von Pt. aus platinhaltigen Stoffen 1121*.
Société anonyme des produits chimiques des fontaines, Dimethylsulfat 1113*.
Dreyfus (C.), Aromat. Oxyaldehyde und Polyoxyaldehyde etc. 1112*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Halogenderivate der Benzanthronreihe 1112*.
Riedel (J. D.), Akt.-Ges., Neutr. Camphersäureesantalolester 1113*.

ller (G.), Acylbenzoesäuren aus Phthalsäureanhydrid, K.-W.-Stoffen und $AlCl_3$ 113*.
sch (A.), Beständige, wasserlösl. Silbererbb. 1114*.
mann (F.), o-Nitrierte Aminoderivate der ensol- und Naphthalinreihe 1115*.
le & Co., Roter Farbstoff 1116*. — oter schwefelhaltiger Farbstoff 1116*. — ettartige Substanz aus den Bakterienleibern r Streptothrix leproides 1119*.
dhorst (R.), Brokatfarben aus Conchyngehäusen 1116*.
htolf (J.), Ruß 1116*. 1117*.
ger (A.), Leimstoff 1117*.
telan (A.) und Spieß (P.), Reinigen d getrennte Gewinnung der sauren und utralen Bestandteile von Fettstoffen 1118*.
t (Th. O.), Schmieröl 1118*.
ch (W. G.) und Roach (A. C.), Gerben n Häuten und Fellen 1118*.
pfmiller (A.), Reinigung von Sulfitauge 1118*.
drich (E. W.), Ammoniakarme Metallmoniak-Celluloselagg. 1119*.
son (L.), Entwicklung von O zu Desktions-, Bleich- und Heilzwecken 1119*.
ndorf (H.), Dunkles Glas 1119*.
be (I.) u. Michaelis (H.), Schläuche Leim, Glycerin und Talkum 1120*.
er (J.), Kunstleder 1120*.
ing (A.), Gewinnung von reinem Kautik 1120*.
in (P.), Kautschukersatz 1120*.
son (H. T.) u. Bourcoud (A. E.), hmelzung von Metallen 1121*.
Baggaley (R.) und Allen (Ch. M.), Gewinnung von Kupfer 1121*.
Steiner (O.), Gewinnung von Reissim 1122*.
Snyder (F. T.), Verarbeitung sulfidischer Zinkerze 1122*.
Kallab (F. V.), Best. des Wertes einer gegebenen oder zu erzeugenden Farbe mit Hilfe dreier gegeneinander verstellbarer durchsichtiger Platten 1122*.
Loibel (A.), Hahn aus Glas, Ton oder dergl. 1123*.
Sackur (H.), Elektrolysiertrommel 1123*.
Martin (J.), Denaturierung von Gerste 1123*.
Lecocq (A.) geb. Mouton (C.), Erzeugen irisierender Oberflächen auf Gelatine 1123*.
Claeßen (C.), Rauchschwaches Schießpulver 1123*.
Linck (G.), Hydratisieren von Anhydrit oder totgebranntem Gips 1124*.
Preibisch (C. A.), Reinigung von Färbereiabwässern 1124*.
Jentsch (C.), Reinigung der Wasch- und Abwässer von Getreidemühlen 1124*.
Steffen (C.), Gewinnung von Rohsaft und nährstoffreichen zuckerhaltigen Preßrückständen aus Zuckerrüben etc. 1124*.
Claassen (H.), Wiedergewinnung der Abfallwässer der Diffusion 1125*.
Monti (E.), Konzentrieren von Legg. mittels Gefrierens und Verdrängung 1125*.
Gollmert (M.), Enzymatische Spaltung von Raffinose etc. 1125*.
Effront (J.), Reinigen von Runkelrübensaft 1126*.
[redacted]
Bibliographie 1126.

Namenregister.

3. F. 1026.
ni, A. 1078.
Ch. M. 1121.
rf, H. 1119.
K. 1080.
, K. 1081.
. 1100.
P. 1086.
z, R. 1049.
er 1098.
K. 1047.1048.
. 1074. 1075.
, E. L. 1076.
Anilin- und
Fabrik 1112.
, R. 1121.
. 1080.
E. M. 1078.
G. 1021.
i, A. 1029.
3. P. 1030.
1085.
l, H. 1024.
. 1079.
Beresin, P. 1120.
Bernhart, K. 1064.
Bertrand, G. 1089.
Besdrik, A. 1061.
Bial, M. 1076.
Binder, O. 1030.
Biron, E. 1031. 1032.
Blanc, G. 1056.
Blankama, J. J. 1051.
Blarez, Ch. 1096.
Blumenthal, R. 1075.
Bose, E. 1018. 1033.
Bourcoud, A. E. 1121.
Bouveault, L. 1056.
Bousat 1031.
Breteau, P. 1085.
Briem, H. 1082.
Brindejonc, G. 1101.
Brialee, F. J. 1030.
Brochet, A. 1085.
Brown, A. C. 1041.
Bruylants, P. 1097.
Büeler de Florin, H. 1018.
Bülow, C. 1050.
Busch, A. 1114.
Carcano, L. 1076.
Cathiard, A. 1021.
Chanoz, M. 1023.
Chatelan, A. 1118.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 1109.
Chocensky, K. 1072.
Chouchak, D. 1088.
Claassen, H. 1125.
Claeßen, C. 1123.
Clayton, Th. A. 1107.
Compagno, J. 1064.
Conrat, F. 1018.
Couleru, M. 1108.
Cowie, Th. F. 1041.
Cserhati, A. 1082.
Daufresne, M. 1057.
De Forcrand 1028.
Dennis, W. B. 1105.
Dieffenbach, O. 1110. 1111.
Doński, L. 1035.
Doran, J. 1092.
Dostál, J. 1101.
Doyon 1075.
Dreyfus, C. 1112.
Dufour, A. 1024.
Dunlop, H. 1095.
Ebaugh, W. C. 1086.
Effront, J. 1126.
Eisenlohr, F. 1048.
Ernest, E. 1072.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1111. 1114. 1121.
Faworski, A. 1041.
Fickewirth, G. 1053.
Fischer, K. 1080.
Florence 1073.
Foelsing, A. 1120.
Foerster, F. 1086. 1089.
Foltzer, J. 1120.
Friedländer, P. 1061.
Friedrich, E. W. 1119.
Fries, K. 1053.
Gahl, W. 1099.

Gautier, Cl. 1075.
Goldberg, A. 1098.
Gollmert, M. 1125.
Griffiths, R. 1102.
Grimbert, L. 1073.
Große, F. 1079.
Groesmann, H. 1089.
Guaiceschi, I. 1101.
Guérin, G. 1096.
Guichard, M. 1030.
Gwyer, A. G. C. 1033.
Haber, F. 1022.
Halmi, J. 1081.
Harding, E. P. 1092.
Harlay, V. 1101.
Harrison, E. F. 1072.
Hasse, P. 1080.
Heller, G. 1113.
v. Hemmelmayr, F. 1060.
Hersberg, M. 1110.
Hersig, J. 1058.
Hinrichsen, F.W.1027.
Hoffmann, J. F. 1079. 1095.
Hofmann, B. 1058.
Hoppe, G. 1105.
Hübner, H. 1065.
Hübner, J. 1097.
Ignatius, J. 1076.
Irvine, J. C. 1043.
Javillier, M. 1089.
Jentsch, C. 1124.
Jentzsch, F. 1085.
Kahan, Z. 1040.
Kalandek, St. 1024.
Kallab, F. V. 1122.
Kalle & Co. 1116. 1119.
Kapeller, F. 1029.
Kehrmann, F. 1069.
Kellner, O. 1083.
Kent, Th. O. 1118.
Kiliani, H. 1043.
Kobayaski 1046.
Koch, H. 1090.
Koeniger, P. 1061.
Königs, W. 1064.
Konsortium für elektrochem. Industrie, G. m. b. H. 1105.
Kraemer, H. 1096.
Krogh, A. 1085.
Kumagai, T. 1051.
Kumpfmiller, A. 1118.
Kuntze, M. 1091.
Kurbatow, W. 1025. 1027.
Lainé, E. 1099.
Lane, H. M. 1100.
Le Chatelier, H. 1027.
Le Clerc, J. A. 1083.
Lecocq, A. 1123.
Leroux, H. 1085.
Lewkowitsch, J. 1042.
Lilienfeld, L. 1103. 1104.
Linck, G. 1124.
Lindhorst, R. 1116.
Lockemann, G. 1087.
Loequin, R. 1056.
Loeb, J. 1075.
Loibel, A. 1123.
Lowry, T. M. 1055.
de Luc, A. 1053.
Lucchini, V. 1096.
Lund, L. 1076.
Machtolf, J. 1116. 1117.
Magson, E. H. 1055.
Majima, R. 1044.
Malfatti, H. 1929.
Mallet, J. W. 1033.
Manchot, W. 1026.
Marchlewski, L. 1058.
Martin, J. 1123.
Mathews, J. H. 1019.
Menschutkin, B. 1039.
Merunowicz, J. 1058.
Meyer, J. 1028.
Michael, A. 1019.
Michaelis, H. 1120.
Mieli, A. 1025.
Milloševich, F. 1083.
Mills, J. E. 1019.
Mohr, O. 1085.
Monti, E. 1125.
Moodie, A. M. 1043.
Moore, B. E. 1024.
Morozewicz, M.J. 1084.
Moureu, Ch. 1068.
Mouton, C. 1123.
Müller, E. 1029.
Müntz, A. 1099.
Muraour, H. 1017.
Nestryljaew, A. 1077.
Newton, H. D. 1091.
Niedenführ, O., geb. Chotko 1108.
von Niementowski, St. 1066.
Nihoul, E. 1099.
Ohm, M. 1072.
Olivier, S. C. J. 1088.
Ostwald, W. 1104.
Paessler, J. 1078. 1102.
Parker, Th. 1104.
Pauly, H. 1052.
Peltrisot 1095.
Petersson, A. J. 1106.
Plöger, A. 1117.
Ploets, A. 1095.
Pouget, I. 1088.
Pozzi-Escot, E. 1089.
Preibisch, C. A. 1124.
Reckleben, H. 1087.
Reverdin, F. 1053.
Reychler, A. 1042.
Richards, T. W. 1017. 1019.
Richter, O. K. 1052.
Riedel, J. D., Akt.-Ges. 1113.
Rieff, A. 1022.
Roach, A. C. 1118.
Roach, W. G. 1118.
Roberts, I. L. 1107.
Röhrig, A. 1080.
Roloff, M. 1086.
Rosenstiehl, A. 1021.
Roux, J. 1028.
Sackur, H. 1123.
Sahlbom, N. 1084.
Sanfelici, R. 1078.
Sarason, L. 1119.
Saski, St. 1073.
Scholl, R. 1104.
Schoorl, N. 1086.
Schück, B. 1089.
Schwarz, F. 1080.
Schwarzenbach, R. 1069.
von Seemen, E. 1107.
Semmler, F. W. 1057.
Shukow, I. 1025.
Simpson, H. T. 1121.
Sindall, H. E. 1096.
Sjögren, H. 1084.
Skirrow, F. W. 1092.
Snyder, F. T. 1122.
Société anonyme des produits chimiques de fontaines 1112.
Spieß, P. 1118.
Sprague, C. B. 1086.
Spring, W. 1041.
Sprösser, Th. 1050.
Stanček, V. 1100.
Stanislaus, I. V. S. 1077.
Steffen, C. 1124.
Steiner, O. 1122.
Stieglitz, J. 1025.
Stift, A. 1082.
Stoklasa, J. 1072.
Strohmer, F. 1082.
Strong, W. W. 1023.
Swarts, F. 1046.
Tempany, H. A. 1094.
Thimme, K. 1079.
Tigerstedt, C. 1077.
Tijmstra, S. 1051.
Traube, I. 1120.
Treadwell jun., W. 1089.
Trowbridge, J. 1023 1024.
Trutzer, E. 1028.
Ullmann, F. 1115.
Urasow, G. 1038.
Urban, J. 1081. 1100
Utz, F. 1093.
Uzel, H. 1081.
Valeur, A. 1068.
Vanderkleed, Ch. E. 1097.
Van Deventer, Ch. M. 1086.
Van Laar, J. J. 1021.
Van Rijn, W. 1087.
Venator, W. 1099.
Verein Chem. Fabriken in Mannheim 1106. 1108. 1109.
Vinassa de Regny, P. 1081.
Vogt, P. 1022.
Wärri, O. 1076.
Wahl, A. 1042. 1043
Watts, F. 1094.
Weber, O. 1080.
Wedekind, E. 1066.
Wedekind, O. 1066.
Wehnelt, A. 1021.
Welecki, St. 1076.
Wenglein, O. 1094.
von Willebrand, E. A. 1076.
Wilson, J. H. 1030.
Winton, A. L. 1078.
Wolffenstein, R. 1051.
Wologdine, H. 1027.
Wyroubow, G. 1029.
Zaleski, J. 1058. 1060

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. **Nr. 11.** **18. März.**

Apparate.

Henri Muraour, *Konstantes Niveau im Laboratorium.* Fig. 23 zeigt einen App., der es ermöglicht, in dem Behälter *S* das Niveau der Fl. *A* konstant zu halten. *F* ist ein zylindrisches Gefäß mit dem seitlichen Abfluß *G*, durch die Röhre *H* fließt stetig W. zu. *F* wird so aufgestellt, daß die Flüssigkeitsoberfläche *n n'* in derselben Höhe von *N N'* sich befindet. Um eine Unterbrechung des Wasseraustausches durch Luftblasen zu verhindern, ist der Sammlungsballon *C* in die Verbindungsleitung *E B* eingesetzt. Ist die Fl. *A* W. oder eine wss. Lsg. mit nur wenig höherer D., empfiehlt es sich, das Rohr *B* U-förmig zu gestalten, bei $CaCl_2$-Lsg. mit hohem Kp. ist dies unzweckmäßig, es ist dann am besten, das Ende von *B* dicht unter die Oberfläche der $CaCl_2$-Lsg. zu bringen. Um den App. in Gang zu setzen, füllt man *C* mit W., bringt den Ballon in die gezeichnete Lage und taucht *E* und *B* in *F*, bezüglich *S*. — Bei feststehenden App. versieht man *C* noch mit einer Röhre *K* (Fig. 24) und 2 Quetschhähnen bei *R* und *K*. Die Ingangsetzung geschieht dann wie folgt:

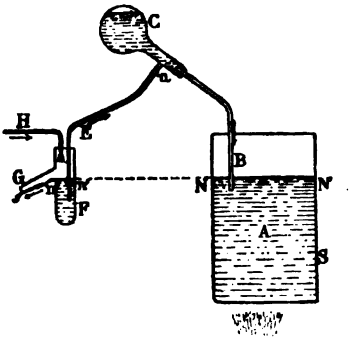


Fig. 23.

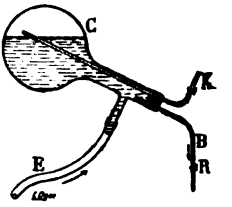


Fig. 24.

Hahn *R* wird geschlossen, *K* geöffnet, durch die Röhre *E* W. eingelassen, die Luft entweicht durch *K*. Ist der Ballon gefüllt, unterbricht man die Wasserzufuhr, schließt *K*, taucht das Rohr *E* in den Behälter *F* und öffnet *R*. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 359—60. 3/11. 1907.) HEIDUSCHKA.

T. W. Richards, *Bemerkungen zum Gebrauch von Zentrifugen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 285—86. Februar. — C. **1908**. I. 321.) BLOCH.

Differentialhahn. Die Wrkg. von *Präzisionshähnen* beruht im allgemeinen darauf, daß die zur Erzielung einer Querschnittsänderung notwendige Hahndrehung durch irgend eine Übertragungsvorrichtung leichter einstellbar gemacht wird. Die Präzision der Einstellung nimmt mit steigendem maximalen Durchlaßquerschnitt der Hähne ab und ist auch beim einzelnen Hahn selbst, falls er zylindrische Küken-

bohrung besitzt, groß nur bei geringen durchfließenden Mengen. Schaltet man an Stelle eines Hahnes 2 Teilhähne mit halbem wirksamen Querschnitt parallel in eine Leitung, so verdoppelt sich die Präzision. Ebenso wächst bei mehreren Teilhähnen die Präzision mit der Hahnzahl. Fig. 25 zeigt einen Haupthahn mit parallel geschaltetem *Hahn* von geringerem Durchlaß. Bei der Anwendung läßt man den Hahn mit geringerem Durchlaß zunächst geschlossen und stellt den Haupthahn annähernd auf eine etwas geringere als die geforderte Menge ein. Dann gibt man mittels des kleinen Hahnes so viel Durchlaßquerschnitt zusätzlich frei, daß die gewünschte Einstellung erreicht wird. Der kleine Hahn besitzt eine Einkerbung an beiden Enden der Kükenbohrung zur weiteren Erhöhung der Präzision. Die Einstellungsgenauigkeit dieses *Differentialhahnes* ist bis zum maximalen Durchlaßquerschnitt des Haupthahnes bei jeder beliebigen wirksamen Öffnung die gleiche u. eine weit höhere als bei gewöhnlichen Hähnen. Der App. (DRGM. 323676) eignet sich zur genauen Regulierung der Durchflußmengen von Gasen und Fll., z. B. für Kippsche App., Schlämmapp. u. a. Zu beziehen durch die Werkstätte für Forschungsgeräte G. m. b. H., Freiburg i. Br. (Chem.-Ztg. **32**. 100; Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 97. 29/1. Berlin. Eisenhüttenmännisches Lab. d. Techn. Hochschule.)

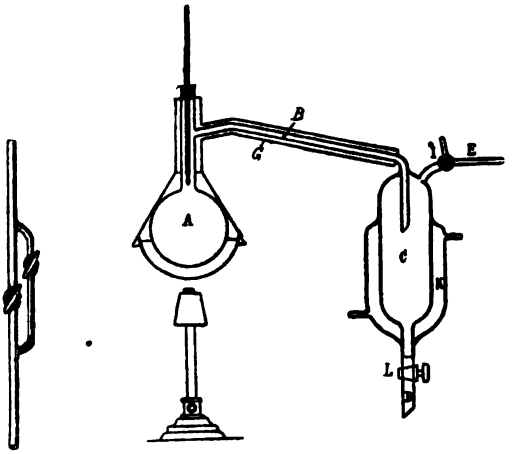


Fig. 25. Fig. 26.

Volland.

H. Büeler de Florin, *Apparat für Destillation im hohen Vakuum*. Der Vf. konstruiert den beistehenden App. (Fig. 26) zur Dest. im hohen Vakuum, um das Auswechseln der Vorlagen zu erleichtern u. zu vermeiden, daß das Destillat im Kühlrohr erstarrt. Siedekolben *A*, Kühlrohr *B* u. Vorlage *C* kommunizieren ohne Kork- oder Gummiverb. Die Hülle *G* um das Kühlrohr kann aus Asbest oder Drahtnetz bestehen. Der Raum um die Vorlage (*K*) kann mit h. W. oder Dampf durchspült werden. Bei fraktionierter Dest. wird nach dem Auffangen jeder Fraktion in *C* durch Drehen des Dreiweghahnes *I* die Kommunikation mit der Saugpumpe (durch *E*) unterbrochen und das Destillat durch *D* aufgefangen und nach dem Schließen von *L* wieder evakuiert und weiter destilliert. (Chem.-Ztg. **32**. 56. 15/1.)

W. A. Roth-Greifswald.

E. Bose und **F. Conrat**, *Über ein Silbermikrovoltameter*. Zur coulometrischen *Bestimmung sehr kleiner Stromstärken* kann man mit Erfolg ein Silbervoltameter benutzen, dessen Kathode aus einem kleinen Platindraht besteht, der an der Nernstschen Mikrowage gewogen wird. Die Differenz zweier hintereinander geschalteter Mikrovoltameter beträgt auch bei sehr kleinen Stromstärken (0,1—0,005 Milliampère) stets nur wenige Zehntel Prozent. Der App. dürfte sich für manche wissenschaftliche Zwecke nützlich erweisen. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 86—88. 21/2. [30/1.] Danzig-Langfuhr, Phys. Chem. Lab. Techn. Hochsch.)

Sackur.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Arthur Michael, *Stereoisomerie und das Entropiegesetz.* Es ist experimentell erwiesen, daß z. B. die Verbrennungswärme der Maleinsäure größer ist, als die der Fumarsäure, und daß daher der Energiegehalt der ersteren größer ist, als der der letzteren. Nach dem Entropiegesetz muß sich daher die *Maleinsäure* in die stereoisomere Form umwandeln; die Beschleunigung durch SS. ist vielleicht dadurch zu erklären, daß sich zunächst eine unbeständige Additionsverb. der Maleinsäure mit der Mineralsäure bildet, die dann wieder zerfällt. Ähnliches gilt durchweg für die übrigen ungesättigten stereoisomeren Verbb., die ebenfalls verschiedenen Energieinhalt besitzen. Das Studium der thermochemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stereoisomeren ist bisher leider stark vernachlässigt worden. (Amer. Chem. Journ. **39**. 1—16. Jan. TUFTS College Mass.) SACKUR.

J. E. Mills, *Molekularattraktion. VII. Eine Untersuchung von sieben Estern.* Vf. setzt seine Berechnungen (cf. Journ. of Physical. Chem. **11**. 132; C. **1907**. II. 3) fort. Die früher abgeleitete Formel, wonach: $\frac{L-E}{\sqrt[3]{d}-\sqrt[3]{D}} = \mu'$ (konstant) sein soll ($L - E$ ist die innere Verdampfungswärme, d und D die D.D. von Flüssigkeit und Dampf), wird an den von YOUNG und THOMAS (Journ. Chem. Soc. London **63**. 1191) bestimmten Dampfdruckkurven von sieben Estern geprüft. L wird dabei aus der Dampfdruckkurve mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung berechnet, wobei die BIOTsche Dampfdruckformel zugrunde gelegt wird. μ' wird im allgemeinen gut konstant gefunden. Die Abweichungen betragen im allgemeinen nicht mehr als 2% von den folgenden Mittelwerten für die einzelnen Ester: *Ameisensäuremethylester* 120,29; *Ameisensäureäthylester* 107,23; *Essigsäuremethylester* 109,52; *Ameisensäurepropylester* 98,74; *Essigsäureäthylester* 99,31; *Propionsäuremethylester* 99,03; *Essigsäurepropylester* 93,16; *Propionsäureäthylester* 91,45; *Buttersäuremethylester* 91,55; *Isobuttersäuremethylester* 88,51.

Nur nahe den kritischen Temperaturen treten größere Abweichungen über 5% vom Mittel auf; wahrscheinlich weil durch die Anwendung der BIOTschen Formel eine gewisse Unsicherheit in die Berechnungen gebracht ist. Im Gegensatz zur Formel des Vfs. gilt die von CROMPTON vorgeschlagene einfache Gleichung: $L = 2\,R\,T \log e\,d/D$ (wie in den früheren Fällen), nur für ein beschränktes Bereich, und liefert bei niedrigen Temperaturen zu hohe Werte für L. — Schließlich wird noch die vom Vf. abgeleitete Beziehung geprüft, wonach bei der *kritischen Temperatur* $\mu' \cdot m\sqrt[3]{d}/T = C$ (konstant), und zwar für nicht assoziierende Fll. ca. 10,76 sein soll. Die hier betrachteten Ester geben als Mittelwert für diese Konstante C 11,10 in genügender Übereinstimmung mit dem früher berechneten Wert. (Journ. of Physical. Chem. **11**. 594—622. Nov. [16/8.] 1907. Univ. of North Carolina.) BRILL.

Theodore W. Richards und **J. Howard Mathews**, *Die Beziehungen zwischen der Kompressibilität, Oberflächenspannung und anderen Eigenschaften der Stoffe. (Vorläufige Mitteilung.)* Gelegentlich der Arbeit von RITZEL (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 319; C. **1907**. II. 1825) geben Vff. kurz die Resultate einer auf dem gleichen Gebiet vorgenommenen Unters. wieder. Nach RICHARDS Theorie der kompressiblen Atome soll die „physikalische Anziehung", die die Oberflächenspannung hervorruft, auch Druck erzeugen. Je größer diese Anziehung ist, desto kleiner wird also die

Kompressibilität des betreffenden Körpers sein, denn alle Stoffe haben unter höherem Druck eine kleinere Kompressibilität als unter niedrigem Druck. Um diese Anschauung zu prüfen, werden die Kompressibilitäten (mittlere Kompressibilität $b = \beta \cdot 10^6$ zwischen 100 und 500 Atmosphären in kg pro qcm) und die Oberflächenspannungen γ, sowie die D.D. für folgende Substanzen bestimmt: *Methylanilin*, Kp. 195,7°; D^{20}_4. 0,9865; b 41,87; γ 39,46. — *Dimethylanilin*, Kp. 193,7°; D^{20}_4. 0,9555; b 47,98; γ 36,50. — *Äthylanilin*, Kp. 206,5°; D^{20}_4. 0,9625; b 45,89; γ 36,58. — *Diäthylanilin*, Kp. 217,5°; D^{20}_4. 0,9344; b 49,79; γ 34,17. — *o-Toluidin*, Kp. 196,5°; D^{20}_4. 0,9986; b 40,43; γ 39,76. — *m-Toluidin*, Kp. 199,0°; D^{20}_4. 0,9887; b 41,89; γ 36,92. — *o-Kresol*, Kp. 187,0°; D^{20}_4. 1,0482; b 42,24. — *m-Kresol*, Kp. 201,0°; D^{20}_4. 1,0341; b 42,58; γ 36,82. — *p-Kresol*, Kp. 200,5°; D^{20}_4. 1,0347; b 42,14; γ 36,58. — *Benzylalkohol*, Kp. 204,5°; D^{20}_4. 1,0463; b 40,20; γ 38,11. — *Essigsäureäthylester*, Kp. 77°; D^{20}_4. 0,8990; b 81,6; γ 23,87. — *Ameisensäurepropylester*, Kp. 81°; D^{20}_4. 0,8982; b 78,3; γ 24,45. — *Äthylbenzol*, Kp. 136°; D^{20}_4. 0,8759; b 64,8; γ 28,90; Dampfdruck bei 20° 72,8 mm. — *o-Xylol*, Kp. 142°; D^{20}_4. 0,8633; b 64,4; γ 28,40. — *m-Xylol*, Kp. 139°; D^{20}_4. 0,8642; b 64,6; γ 28,48. — *p-Xylol*, Kp. 138°; Dampfdruck bei 20° 7,5 mm; D^{20}_4. 0,8612; b 65,7; γ 28,24. — *Ameisensäureisoamylester*, Kp. 123°; Dampfdruck bei 20° 9,4 mm; D^{20}_4. 0,8706; b 72,8; γ 24,58. — *Isovaleriansäuremethylester*, Kp. 116°; Dampfdruck bei 20° 14,15 mm; D^{20}_4. 0,8808; b 74,6; γ 24,10. — *Buttersäureäthylester*, Kp. 120°; Dampfdruck bei 20° 11,9 mm; D^{20}_4. 0,8785; b 76,9; γ 24,44. — *Isobuttersäureäthylester*, Kp. 110°; Dampfdruck bei 20° 18,8 mm; D^{20}_4. 0,8710; b 80,8; γ 23,26. — *Essigsäureisobutylester*, Kp. 116,5°; Dampfdruck bei 20° 14,1 mm; D^{20}_4. 0,8711; b 78,6; γ 23,62.

Propionsäureäthylester, Kp. 99°; Dampfdruck bei 20° 28,4 mm; D^{20}_4. 0,8907; b 78,8; γ 23,32. — *Isobuttersäuremethylester*, Kp. 92°; Dampfdruck bei 20° 42,0 mm; D^{20}_4. 0,8906; b 80,4; γ 23,72. — *Buttersäuremethylester*, Kp. 102°; Dampfdruck bei 20° 24,3 mm; D^{20}_4. 0,8982; b 75,8. — *Valeriansäure*, Kp. 175°; D^{20}_4. 0,9301; b 69,4; γ 25,23. — *Essigsäuremethylester*, Kp. 57°; D^{20}_4. 0,9280; b 78,7; γ 24,58. — *Essigsäureäthylester*, Kp. 77°; Dampfdruck bei 20° 72,8 mm; D^{20}_4. 0,8990; b 81,6; γ 23,87. — *Methylalkohol*, D^{20}_4. 0,7940; b 85,7; γ 22,39. — *Äthylalkohol*, D^{20}_4. 0,8040; Dampfdruck bei 20° 44 mm; b 72,75; γ 22,68. — *n-Propylalkohol*, Kp. 97°; Dampfdruck bei 20° 15,8 mm; D^{20}_4. 0,8044; b 71,2; γ 24,23. — *n-Butylalkohol*, Kp. 117°; D^{20}_4. 0,8094; b 69,2; γ 24,25. — *Tertiärer Butylalkohol*, Kp. 83°; Dampfdruck bei 20° 31,75 mm; D^{20}_4. 0,7887; b 79,6; γ 20,44. — *Isoamylalkohol*, Kp. 131°; D^{20}_4. 0,8121; b 75,6; γ 23,56. — *Äthylbromid*, Kp. 38,0°; D^{20}_4. 1,4307; b 89,5; γ 23,23. — *Äthyljodid*, Kp. 72,2°; D^{20}_4. 1,9330; b 74,4; γ 28,24. — *Äthylenchlorid*, Kp. 83,7°; D^{20}_4. 1,2569; b 61,5; γ 32,50. — *Äthylenbromid*, Kp. 131,7°; Dampfdruck bei 20° 9,2 mm; D^{20}_4. 2,1823; b 50,5; γ 38,83. (Daß die D.D. in der Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 452 als bei **30°** gemessen angegeben sind, beruht wohl nur auf einem Druckfehler. Referent.)

Aus diesen Bestst. geht hervor, daß, wie erwartet, Stoffe mit großer Oberflächenspannung eine kleine Kompressibilität haben und umgekehrt. Die empirische Formel: $\beta \cdot \gamma^4/_3 = K$ (Konstante) trifft für ähnlich konstituierte Stoffe gut zu; mit Ausnahme der Halogenverbb., bei denen K zu groß ist, geben alle oben angeführten Verbb. für K Werte von im Mittel 2,53 mit Abweichungen bis zu ca. 10%. Offenbar wird diese Beziehung durch die spezifische Natur der Substanz beeinflußt. Vff. haben nach der Theorie der kompressiblen Atome auch vermutet, daß Verbb. mit großer Oberflächenspannung auch größere D.D. u. höhere Kpp. haben würden, aber auch diese Beziehung tritt nur manchmal hervor und wird gleichfalls meist durch konstitutionelle Einflüsse verdunkelt. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 449—54. 21/1. u. Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 8—13. Jan. Cambridge. Mass. U.-S.-A. HARVARD-Univ.) BRILL.

G. Bakker, *Die Unabhängigkeit der Oberflächenspannung der schwarzen Flecke in dünnen Flüssigkeitshäutchen von ihren Dicken.* Die Formeln des Verfassers für die Dicke der Capillarschicht (Ann. der Physik [4] **17**. 499; C. **1905**. I. 1123) werden mit den Messungen JOHNNOTTs (Philos. Magazine [6] **11**. 746) verglichen, der die Dicke der schwarzen Flecke in dünnen Flüssigkeitslamellen gemessen hat. Bei dem dünnsten schwarzen Fleck muß sich doch zwischen den zwei Capillarschichten, die die Lamelle begrenzen, etwas von der homogenen Flüssigkeitsmasse befinden; die Dicke der dünnsten Lamelle ist daher immer mehr als doppelt so groß als die einer ebenen Capillarschicht. Die Dicke der Capillarschicht für *Wasser* ergibt sich nach der Formel des Vfs. bei 46° zu etwa —2,4. Nach den Messungen JOHNNOTTs ist die Minimaldicke einer Lamelle ca. 6; die Dicke der ebenen Capillarschicht ist nach obigen Überlegungen etwa ein Drittel davon, d. i. 2. Die Übereinstimmung ist somit genügend. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 599—606. 31/1.) BRILL.

A. Rosenstiehl, *Ist die Hydrolyse der Salze eine Hypothese?* (Vgl. Bull. Chim. de France [4] **1**. 879; Chem.-Ztg. **31**. 983; C. **1907**. II. 1470.) Vf. legt dar, daß die auf die gleiche Weise aus einer S. und einem Oxyd (Alkohol oder Base) entstehenden Ester und Salze sich in den hier in Betracht kommenden Grenzen völlig gleich verhalten, derart, daß die sich auf die Ester beziehenden Sätze auch für die Salze Gültigkeit haben, und man zu folgern berechtigt ist, daß die doppelte Umsetzung nach dem Gesetze von BERTHOLLET für die einen wie für die anderen ein Kennzeichen der Hydrolyse ist. Es läßt sich daher dieses Gesetz wie folgt erweitern: Wenn beim Mischen der wss. Lsgg. von Estern und Salzen sich durch Austausch der SS. und Basen eine unl. Verb. bilden kann, so entsteht dieselbe unter der Bedingung, daß zuvor Hydrolyse stattgefunden hat. Die Hydrolyse der Salze ist also eine logische Folge sicher erwiesener Tatsachen und keine Hypothese. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 4—7. 5/1.) DÜSTERBEHN.

André Cathiard, *Anwendung von Flammen als Ventil für Wechselströme von hoher Spannung.* (cf. S. 915.) Bei der Transformation des hochgespannten Wechselstromes mittels einer Flamme findet eine Disaggregation der Kathode statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 229. [3/2.*].) LÖB.

A. Wehnelt, *Über die Wehneltkathode im hochgradigen Vakuum.* Erwiderung auf die Arbeit von SODDY (S. 702). Der Vf. hat nicht geglaubt, daß die großen Stromstärken in den WEHNELTschen Röhren nur von Elektronen aus dem CaO getragen werden, u. daß sie daher durch jedes Vakuum hindurchgehen müssen. Daß aber solche Ströme auftreten können, zeigt das Vorhandensein von Sättigungsströmen, deren Stärke bei Drucken unter 0,1 mm vom Druck unabhängig sind. Die reinen Elektronenströme im besten Vakuum sind nur schwach, höchstens $^1/_{100}$ Amp. Erzeugt sich der Strom selbst seine Träger, so setzt die Oxydkathode den Kathodenfall, je nach ihrer Temperatur, mehr oder weniger herab, und man kann dadurch erheblich stärkere Ströme erzeugen. Dazu muß der Druck gering sein, darf aber nicht unter eine gewisse Grenze sinken. (Physikal. Ztschr. **9**. 134 bis 135. 15/2. [11/1.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. J. Van Laar, *Aluminium und die Spannungsreihe.* Vf. hält die von VAN DEVENTER u. VAN LUMMEL (S. 194) gegebene Erklärung des anormalen elektrischen Verhaltens des Al mit dem Prinzip des durchlässigen Isolators nicht für richtig. Der Potentialunterschied zwischen Metall und Fl. bleibt unbekümmert um die Leitfähigkeit der Fl. oder des trennenden Oxydhäutchens unverändert, und nur der

Widerstand kann durch schlechte Leitfähigkeit enorm groß, die Stromintensität aber = 0 werden. Der Potentialunterschied wird allein von der elektromotorischen Wrkg. an der Metalloberfläche beherrscht. Das Oxydhäutchen des gewöhnlichen Al verhindert die B. von $Al^{\cdots}$-Ionen und macht es zu einer gewöhnlichen Wasserstoffelektrode. Beim amalgamierten Al dagegen kann das Al selbst elektromotorisch wirken. Das Stromverhalten zwischen Mg und Zn mit A. als Zellfl. aber, von dem l. c. berichtet wird, erklärt sich mit dem geringen Lösungsdruck der Metalle in A. (Chemisch Weekblad 5. 124—27. 22/2. [9/2.] Hilversum.) LEIMBACH.

F. Haber, *Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch heißes Porzellan.* Nach Verss. von **A. Rieff** u. **P. Vogt.** IV. Mitteilung über die Knallgaskette (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 289 u. 356; C. 1907. I. 320 u. 321). Die Durchführung der Verss. ist mit Rücksicht auf die Absicht KÖNIGSBERGERS (Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik 1907. 158), für das Leitvermögen fester Stoffe den metallischen Charakter nachzuweisen, von Bedeutung. Als Elektrolyt dienten unglasierte Rosetiegel der K. Porzellanmanufaktur, als Anode und Kathode Zinn, dem durch Graphitelektroden der Strom zugeführt wurde. Die Kathode war der Innenraum. Das äußere Zinn befand sich in einem Tiegel von Stahl oder Korund, der wieder von einem solchen von Schamotte umgeben war. Das Ganze wurde durch Kryptol mit Gleichstrom geheizt. Es wurde dafür Sorge getragen, daß die Luft von der Kathode sorgfältig abgeschlossen war.

Verss. von RIEFF bei 800—1000° mit 55 Volt 15—20 Milliampère ($4^1/_2$ auf den qcm) in 8—10 Stunden. Nach beendeter Elektrolyse wurde das kathodische Zinn aufgelöst und analysiert. Für die gefundenen Gewichtszahlen von Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, $Mg_2P_2O_7$, KCl, NaCl wurden die zum Transport notwendigen Coulombs berechnet und mit den durch ein Silbervoltameter gemessenen (nachfolgend in Klammern) verglichen. Es wurden dabei folgende Zahlen erhalten: 66,96 (63,2), 74,95? (65,9), 84,36 (83,45), 64,10 (72,36). Die Übereinstimmung ist also sehr gut. Die Vermutung liegt nahe und wird durch besondere Verss. bestätigt, daß der Transport des Stromes durch die Wanderung u. Abladung der Alkalimetallionen bewirkt wird. Das Aluminiumsilicat ist bei 800—900° an der Stromleitung nicht merklich beteiligt. Auffallend groß ist die gefundene Menge von Kalk u. Magnesiumoxyd. Durch Verss. von VOGT wurde das Resultat bestätigt, bei etwas höheren Temperaturen und 110 Volt schon in der Kälte angelegter Spannung. Das analytische Verf. war anders als bei RIEFF (s. Original). Die Zahlen sind hier folgende: 72,2 (106,5), 139,66 (126). Zur weiteren Kontrolle wurden die Scheiben vor und nach der Elektrolyse einer Unters. unterzogen. Dabei zeigte sich, daß das Zinn auf der Anodenseite schwer vom Porzellan zu trennen war, was für den elektrolytischen Vorgang eine Bestätigung ist. Die Analysenzahlen erweisen ferner eine erhebliche Abnahme des Kalis im elektrolysierten Scherben. Vergleicht man die aus den Scherben gefundene Veränderung mit der aus der Analyse des Zinns gefundenen, so findet man eine überraschende Übereinstimmung, die nur hinsichtlich des Anteils der Tonerde, des Eisenoxyds, der Titansäure zu wünschen übrig läßt. Daß ein elektrolytisches Leitvermögen des Porzellans von 300° an deutlich vorhanden ist, darf sonach als sichergestellt gelten. Zwischen 300—900° erhält sich das Aluminiumsilicat, das die Hauptmasse des Porzellans ausmacht, wie ein nicht leitendes Lösungsmittel, in dem Alkalisilicate als leitende Stoffe in fester Lag. vorhanden sind. Die Wegwanderung der Alkalimetallionen von der Anodenseite bedingt eine Verarmung an Leitern und damit eine Verringerung des Leitvermögens. Oberhalb 900° scheint ein mit der Temperatur zunehmendes Leitvermögen des Aluminiumsilicats zu bestehen, das an das vom Vf. und TOŁŁOCZKO am Chlorbarium beobachtete erinnert.

Anhang. Vf. hat in der III. Mitteilung dargelegt (s. oben), daß für die Kraft in der Sauerstoffelektrode der GROVEschen Kette nur der Dissoziationsdruck des anwesenden Platinoxyds maßgeblich ist, während der Druck des zugeleiteten Sauerstoffs ohne Wrkg. auf die Kraft ist. Vf. hatte bei der Erläuterung dieser Vorstellung ausgesprochen, daß die Messung der EMK. und des Temperaturkoeffizienten nach der Formel von HELMHOLTZ auf die Wärmetönung der B. des W. auch dann führt, wenn die Dissoziationswärme des Platinoxyds einen merklichen Betrag erreicht. Diese Bemerkung ist nicht zutreffend. Da der Dissoziations**druck** des Platinoxyds sich mit der Temperatur ändert, wenn die Dissoziations**wärme** einen merklichen Betrag hat, so entspricht der Temperaturkoeffizient der Kette der Summe aus der Kraftänderung, welche die Knallgaskette bei konstantem Druck aller beteiligten Stoffe durch die Temperaturerhöhung erfährt, und der Änderung des Dissoziationsdruckes des Platinoxyds. Es setzt sich auch daher die aus dem Temperaturkoeffizienten und der Kraft der Kette berechneten Wärme aus der Bildungswärme des W. u. der Dissoziationswärme des Platinoxyds zusammen. Wegen der weiteren Ergebnisse und der Betrachtung über die möglicherweise in Betracht zu ziehende Bewertung der festen Lsg. zwischen Platin u. Platinoxyd kann hier nur auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 154—73. 15/2. 1908. [20/12. 1907.] Karlsruhe. Lab. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) MEUSSER.

W. W. Strong, *Die durchdringungskräftige Strahlung.* Die durchdringungskräftige Strahlung, welche einen Teil der Ionisation in geschlossenen Gefäßen erzeugt, kann nicht von γ-Strahlen des Ra im Boden herrühren, sondern muß von radioaktiven Prodd. in der Luft stammen. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß das *Radium des Bodens* in der Nähe des Erdbodens etwa 0,8 Ionen pro ccm und Sekunde erzeugen kann, während die durchdringende Strahlung in der Luft 5- bis 10-mal so viel erzeugt. Ferner schwankt die beobachtete Strahlung der Luft erheblich, während sie fast konstant sein müßte, wenn sie aus dem Boden stammt. Das Zurückgehen bei starkem Regen u. das Ansteigen nachher spricht ebenfalls für den atmosphärischen Ursprung, da es bekannt ist, daß Regen u. Schnee radioaktive Prodd. mit niederreißen. — Die Ionisation ist nachts sehr klein und wächst in den ersten Tagesstunden stark. Kontrollversa. in einer wassergefüllten Cisterne zeigen keine Schwankungen, ebensowenig Versa. in einer Höhle. (Physikal. Ztschr. **9**. 117 bis 119. 15/2. 1908. [30/12. 1907.] JOHN HOPKINS U.-S.-A.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Chanoz, *Wirkung der X-Strahlen auf die photographische Platte.* Vf. untersucht die Schwärzung der photographischen Platte durch X-Strahlen u. vergleicht die Erscheinungen mit den durch die Wrkg. des Lichtes hervorgerufenen. Es ergibt sich eine weitgehende Analogie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 172—74. [27/1.*].) LÖB.

John Trowbridge, *Phosphorescenz, hervorgebracht durch Kanalstrahlen.* Gewöhnlich ist die Phosphorescenz, die durch die Kanalstrahlen hervorgebracht wird, an Farbe der durch die Kathodenstrahlen hervorgebrachten ähnlich. LiCl erscheint unter den Kanalstrahlen leuchtend rot, unter den Kathodenstrahlen stahlblau. Vf. hat rote Phosphorescenz auch unter den letzteren erzielt, indem er in einer zylindrischen Röhre mit einer konkaven Aluminiumkathode eine scheibenförmige Eisenanode mit zentraler Öffnung gegenüberstellte, und durch diese Öffnung die Strahlen in eine engere Röhre, die am Ende mit einer Lage LiCl und vermöge eines Glasstopfens geschlossen war, gelangen ließ.

Über diese Röhre war ein Solenoid gezogen, so daß die Röhre seinen Kern bildete. Durch dessen Einw. werden die Kathodenstrahlen auf dem LiCl konzen-

triert und verursachen rote Phosphorescenz auf dem LiCl je nach Stellung des Solenoids auch blaue. Beim RbCl wurde eine ähnliche Erscheinung beobachtet. Alle Stoffe werden dabei in kurzer Zeit zersetzt bis auf CaJ_2, das daher als Schirm für X-Strahlen geeignet erscheint. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 141—42. Februar. Jefferson. Phys. Lab. HARVARD-Univ.) MEUSSER.

John Trowbridge, *Die Anwendung eines longitudinalen magnetischen Feldes an einer X-Strahlenröhre.* Vf. beschreibt eine Röntgenröhre, die der im vorsteh. Ref. beschriebenen gleicht mit der Abänderung, daß an der Stelle des LiCl ein Platinspiegel angebracht ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 143—44. Februar. Jefferson. Phys. Lab. HARVARD-Univ. MEUSSER.

Henri Becquerel, *Über die Emissionsspektren der Fluorverbindungen.* Vf. weist auf den Zusammenhang zwischen seinen Beobachtungen (S. 156. 196. 509. 796) und denjenigen von DUFOUR (S. 3. 926) hin und gibt theoretische Betrachtungen über die Spektralphänomene. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 153—56. [27/1.*].) LÖB.

A. Dufour, *Anomale Veränderungen der Spektrallinien verschiedener Verbindungen im magnetischen Felde.* Das früher (S. 926) bei dem Calciumfluorid beobachtete Verhalten der spektralen Linienverschiebung im magnetischen Felde in einem Sinne, der den positiven Elektronen entsprechen würde, findet sich auch bei anderen *Fluoriden und Chloriden alkalischer Erden.* Untersucht wurden CaF_2, SrF_2, BaF_2, $CuCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 229—31. [3/2.*].) LÖB.

Burton Evans Moore, *Über die Zerlegung der Spektrallinien von Barium, Yttrium, Zirkon und Osmium im magnetischen Felde.* Die Untersuchung gilt der Prüfung des Gesetzes, daß zwischen den *magnetischen Zerlegungen derjenigen Spektrallinien*, die Serien bilden, ein enger Zusammenhang besteht. Die Verss. waren nach der Methode von RUNGE angeordnet (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 380. 720; **1904**. 417; C. **1902**. II. 418; **1904**. I. 992) u. führten zu Ergebnissen, die eine große Mannigfaltigkeit der beobachteten Erscheinungen bewiesen und daher nicht kurz besprochen werden können. Als allgemeine Schlußfolgerung zieht der Vf. die, daß eine Unähnlichkeit zwischen den Zerlegungen der Spektrallinien von Yttrium u. Zirkon, sowie zwischen diesen und den Linien aller Substanzen, welche Serien bilden, besteht. Aber alle Substanzen haben gemeinsame Fundamentalintervalle von kleiner Größe u. geringerer Zahl, die meist innig verbunden sind mit einer ‚normalen Zerlegung'. (Ann. der Physik [4] **25**. 309—45. 7/2. [19/1.] Göttingen. Inst. für theoretische Physik.) SACKUR.

Stanislaw Kalandek, *Über die Lichtabsorption in Anilinfarbelösungen vom Gesichtspunkte der optischen Resonanz.* Mit der Vergrößerung des Brechungsindex des Dielektrikums vergrößert sich auch die Länge der vom Resonator ausgestrahlten Welle, d. h. löst man den Farbstoff in einem stärker brechenden Lösungsmittel auf, so müssen sich die Absorptionszonen nach Rot hin verschieben. Der Vf. mißt *Fuchsin, Phloxin, Magdalarot, Krystallviolett, Korallin u. Methylenblau* in A. oder W. und Anilin mit dem Mikrospektralphotometer nach ENGELMANN, das das Verhältnis der Absorption von Farblsg. und einem Glas von gleicher Dicke in Prozenten angibt. Die Resultate werden tabellarisch und graphisch verzeichnet. Der Folgerung der Theorie wird nur qualitativ Genüge geleistet. Ferner leitet der Vf. folgende Beziehung ab. Vergrößert man die Konzentration der Lsg., so muß sich die Absorptionszone mehr nach Violett hin erweitern als nach Rot. Vergrößerung

der Konzentration und der Schicht sind einander nicht genau äquivalent; vielmehr muß eine Konzentrationserhöhung die Absorption mehr verschieben als eine Vergrößerung der Schichtdicke. Auch diese Beziehung wird an mehreren Farben in A. oder W. geprüft. Die Beziehungen bestätigen sich an allen Farben außer am *Korallin*, dessen Struktur veränderlich ist. Bei ultramikroskopischer Unters. erwiesen sich alle Lagg. als inhomogen. Die Absorptionserscheinungen sind derart, als ob auch in Farblagg. optische Resonanz existiert. (Physikal. Ztschr. **9**. 128—34. 15/2. 1908. [15/10. 1907.] Kiew. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Aldo Mieli, *Über die Kurven des momentanen Wärmeeffektes bei chemischen Reaktionen*. (Cf. Gaz. chim. ital. **37**. II. 155; C. **1907**. II. 1674.) Der Vf. behandelt das Thema, wie die *Reaktionswärme* im Laufe der Rk. selbst entwickelt wird, wie sich die auf die Zeiteinheit umgerechnete Wärmeentw. jedes unendlich kleinen Zeitintervalls im Laufe der Rk. ändert. Der Wärmeeffekt ist von der Geschwindigkeit der Rk. abhängig, ferner davon, ob die Rk. isotherm oder adiabatisch ist. Die mathematischen Deduktionen entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 636—47. 31/12. [6/11.] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

I. Shukow u. W. Kurbatow, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Schmelztemperaturen der Metalle*. Das Wesentliche dieser Methode besteht darin, daß an einem elektrischen Pyrometer die Temperatur in dem Moment abgelesen wird, wenn ein durch den zu untersuchenden Metallfaden gehender elektrischer Strom infolge seines Abschmelzens unterbrochen wird. Dies wird seinerseits durch eine elektrische Klingel angezeigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1546—48. 24/2. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Julius Stieglitz, *Studien über Katalyse. 1. Die Katalyse von Estern und Iminoäthern durch Säuren*. (S. 510.) Es ist eine gut bekannte Tatsache, daß die Verseifung von Estern durch die Ggw. von $H^{\cdot}$-Ionen beschleunigt wird, doch sind wir über den Mechanismus dieses Vorganges noch völlig im Unklaren. Es wäre möglich, daß der Ester schwach basischen Charakter hat und der Verseifung eine intermediäre Salzbildung mit der S. vorausgeht. Der Ester würde jedoch eine so schwache Base darstellen, daß der direkte Nachweis des basischen Charakters nicht möglich ist. Daher bietet die Benutzung stark basischer Ester, wie der Iminoester vom Typus: $RC:(NH)OR'$ mehr Aussicht, den Mechanismus der Säurewirkung aufzuklären. Das *Methyliminobenzoat* z. B. wird in W. sehr langsam zers. nach den Gleichungen:

$$C_6H_5C(NH)OCH_3 \longrightarrow C_6H_5CN + CH_3OH$$
$$\text{und } C_6H_5C(NH)OCH_3 \longrightarrow C_6H_5COOCH_3 + NH_3.$$

Beim Zusatz von S. wird die zweite Rk. stark beschleunigt, es bildet sich ein hydrolytisch gespaltenes Salz der Base mit der S., und es ist unsicher, ob das positive Ion des Salzes oder die ungespaltene Molekel dann weiter verseift wird. Durch eine systematische Untersuchung aller auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirkenden Faktoren ließe sich eine experimentelle Entscheidung herbeiführen.

Diese Unters. ist vom Vf. u. einer Reihe von Mitarbeitern ausgeführt worden; die Einzelheiten werden später ausführlich mitgeteilt werden. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Verseifung tatsächlich durch die Konzentration des positiven Esterions bedingt ist, daß also die katalysierende S. am Gleichgewicht in der Lag. wenigstens bis zu einem gewissen Grade teilnimmt u. die Konzentrationsverhältnisse der sich umsetzenden Stoffe verschiebt. Die früher allgemein angenommenen Sätze, daß die Geschwindigkeit der Konzentration des Katalysators direkt

proportional ist, daß der Katalysator das Gleichgewicht nicht verschiebt und daß die beiden inversen Rkk. in gleichem Maße beschleunigt werden, gelten also nur in erster Annäherung, falls nämlich die zur Salzbildung verwendete Menge der S. sehr klein ist. Bei den stark basischen Iminoestern ist dies nun nicht der Fall, wohl aber bei den gewöhnlichen Estern, deren basischer Charakter offenbar sehr gering ist. Trotzdem erscheint es notwendig, für den Verseifungsverlauf aller Ester denselben Mechanismus anzunehmen, wie er in vorliegender Arbeit für die Iminoester bewiesen wurde. (Amer. Chem. Journ. **39**. 29—63. Jan. Kent. Chem. Lab. University of Chicago.) SACKUR.

S. F. Acree, *Antwort auf Julius Stieglits' Bemerkung über die Arbeiten Acree: „Studien über Katalyse"*. Vf. weist die Ansprüche von STIEGLITZ (S. 510) auf die Priorität zurück, und versucht ausführlich den Nachweis zu führen, daß nicht er, sondern STIEGLITZ die Arbeiten u. Ergebnisse früherer Forscher unberücksichtigt gelassen hat. (Amer. Chem. Journ. **39**. 145—56. Jan. 1908. [31/12. 1907.] JOHNS HOPKINS Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Wilhelm Manchot, *Über Sauerstoffaktivierung*. (Vgl. S. 439.) Der Vortrag bringt nach einer kurzen historischen Einleitung eine Zusammenstellung der eigenen Beobachtungsresultate des Vfs. über *langsame Oxydation* (*Autoxydation*) *durch Sauerstoff*. Wenn man Wasserstoff oxydiert, so entsteht als primäres Prod. H_2O_2, nicht H_2O. Die Oxydation von labilen Hydroverbb. ist also eine indirekte u. läßt sich auf die Oxydation von nascierendem Wasserstoff zurückführen. Das Sauerstoffmolekül mit der Verkettung zweier Sauerstoffatome wirkt als intaktes Ganzes und bildet zunächst Wasserstoffsuperoxyd. In ähnlicher Weise läßt sich auch die Autoxydation von Metalloxydulverbb. als indirekt nachweisen. Der Vortragende geht dann auf die Oxydationsvorgänge im Blute der lebenden Wesen ein u. zeigt weiter, daß eine gleiche oder ähnliche Erscheinung wie bei der Oxydation durch freien Sauerstoff auch bei anderen Oxydationsmitteln auftritt. Für die Oxydationsprozesse überhaupt kommen drei Momente in Betracht: 1. Anlagerung des Oxydationsmittels. 2. B. eines Primäroxyds. 3. Verkettung von Sauerstoffatomen. (Verhandlungen d. Phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg **39**. 215—39. Vortrag, geh. vor d. Phys.-med. Ges. zu Würzburg. 21/11. 1907. Sep. v. Vf.) POSNER.

W. Manchot, *Notiz über Bildung von Stickoxyden im Ozonisator*. Vgl. S. 439. Nach WARBURG u. LEITHÄUSER (S. 922) entstehen bei der Ozonisierung von Luft Stickoxyde. Vf. konnte bei Benutzung von O mit ca. 2% N nach 1-stdg. Einleiten des Ozons in W. durch $FeSO_4$ kein Stickoxyd auffinden. Bei andauerndem Leiten des Gasstromes über Alkali wird aber die Stickoxydrk. selbst bei 99,3%ig. O deutlich. Verwendet man also hochprozentigen O, so sind die Stickoxydmengen so gering, daß sie erst bei längerem Sammeln nachweisbar werden. — Hohe Spannung gibt mehr Stickoxyd als niedrige. — Die *Eigenschaften des reinen Ozons* können also nur bei absolutem Ausschluß von N im Ozonisator oder bei absolut sicherer Befreiung des Ozons von Stickoxyden festgestellt werden. Leitet man 10%ig. Ozon langsam durch 15%ige KOH, so wird sein Gehalt zwar auf $4^1/_2$% heruntergedrückt, aber das Gas ist dann frei von Stickoxyd. In diesem Zustande zeigt das Ozon weder saure Rk., noch macht es W. leitend; sein Verhalten gegen organische und unorganische Basen ist das früher beobachtete. — Die somit bisher nicht bestätigte Vermutung, daß Ozon ein Säureanhydrid sei, ist entbehrlich, da die Rk. des Ozons

mit Basen einfach auf seinem Additionsvermögen beruhen kann. Dafür spricht die Rotfärbung von fl. NH_3 gleich den Alkalien. Ein Einwand gegen jene Hypothese ist, daß man Ozon durch starke Alkalilaugen teilweise unzers. hindurchleiten kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 471—72. 22/2. [31/1.].) JOST.

W. Kurbatow, *Über eine neue polymorphe Form von Jod.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1543—46. 24/2. — C. **1908**. I. 208.) V. ZAWIDZKI.

H. Le Chatelier und **S. Wologdine**, *Über die Dichte des Graphits.* In den Lehrbüchern sind als Dichte des Graphits die Werte 1,8—2,6 angegeben. Diese Differenzen veranlaßten die Vff., die Best. der D. an folgenden Graphitsorten zu wiederholen: 1. Graphit von Acheson, im elektrischen Ofen aus Anthracit gewonnen, 2. Graphit von Ceylon, 3. Graphit von Südaustralien, 4. Graphit von Mugrau (Böhmen), 5. Graphit von Scharzbach (Böhmen), 6. Graphit des Handels, 7. Graphit von Omenask (Grönland), 8. Gußeisengraphit. Vor der endgültigen Best. wurden diese Graphite folgendem Reinigungsverf. unterworfen: Nach vorausgegangener Einw. von h. rauchender HNO_3 wurde die gewaschene und getrocknete M. mit KOH 30 Minuten im Silbertiegel bei Dunkelrotglut geschmolzen, nach dem Erkalten mit W. aufgenommen und mit sd. HCl, D. 1,12, behandelt. Schließlich wurde der Graphit gewaschen, getrocknet, bei Dunkelrotglut geglüht und sodann mehrmals mit einem Druck von 5000 kg pro qcm zusammengepreßt. Die Beststt. wurden mit Hilfe eines Gemisches von Acetylenbromid und Ä. ausgeführt und ergaben bei den Graphiten 1, 2, 3, 5 und 7 den Wert 2,255, bei 4 den Wert 2,256 und bei 6 den Wert 2,264. Die höhere D. des Graphits des Handels dürfte auf ungenügende Reinigung zurückzuführen sein. — Die sämtlichen natürlichen und künstlichen Graphite besitzen also nach vollkommener Reinigung die D^{15}_4. 2,255. Der aufquellende Graphit zeigt vor oder nach dem Aufquellen die gleiche Dichte wie der gewöhnliche Graphit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 49—53. [13/1.*].) DÜSTERBEHN.

F. Willy Hinrichsen, *Über die Darstellung von reinem Ammoniumchlorid.* Den Anlaß zur Ausführung dieser Untersuchung bot die Neubestimmung des At.-Gew. des N, die von RICHARDS auf ausgedehnter Grundlage zur Durchführung gelangen sollte. Der Vf. hatte es unternommen, reines NH_4Cl, das zur Überführung in AgCl in Anwendung kommen sollte, durch elektrolytische Reduktion der HNO_3 darzustellen; für die Durchführung dieser Absicht konnte er sich mehrere Unterss. anderer Forscher zu nutze machen, unter anderen die von TAFEL (Ztschr. f. anorg. Ch. **31**. 289; C. **1902**. II. 328). Es empfahl sich, die Elektrolyse der salpetersauren Lsg. zur Vermeidung von Hydroxylaminbildung bei Ggw. eines Cu-Salzes bei nicht zu niedriger Temperatur vorzunehmen. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, gleiche Mengen einer $CuSO_4$-Lsg., die 21 g krystallisiertes Salz auf 100 ccm W. enthielt, sowie einer verd. HNO_3-Lsg. (20 ccm kons. HNO_3 mit 100 ccm destilliertes W.) mit der gleichen Raummenge destilliertes W. bei 4—5 Amp., 10 Volt unter Bewegung der Fl. zu elektrolysieren. Nach einer Stunde wurde neue HNO_3 hinzugegeben usf., bis die Lsg. neutral war. Die Ammoniumsulfat enthaltende Fl. wurde in einen Vakuumexsiccator gegossen, dessen Unterteil aus Porzellan bestand, und mit überschüssigem, gelöschtem Kalk versetzt. Vorher war schon auf einem Glasdreieck eine gereinigte, mit HCl beschickte Platinschale aufgestellt worden. Der Exsiccator wurde dann schnell geschlossen und evakuiert. Wenn alles NH_3 von der HCl aufgenommen war, wurde die HCl u. das W. in einem elektrischen Ofen verdampft. Das in der Unterseite der Schale verbleibende NH_4Cl war stets, wahrscheinlich zufolge der Einw. auf das Pt, gelblich gefärbt. Der Rückstand wurde aus Quarzgefäßen wiederholt sublimiert, ehe es zur Überführung in AgCl benutzt

wurde. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 290—93. 14/2. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.) MEUSSER.

Julius Meyer und **Emil Trutzer**, *Zur Kenntnis des Ammoniumnitrits.* Die Vff. glaubten ursprünglich, daß sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des *Ammoniumnitrits* zur analytischen Best. kleiner H-Ionenkonzentrationen eignen würde. Diese Annahme bestätigte sich nicht, da die Geschwindigkeit der Zers. schlecht reproduzierbar ist und von dem Alter des verwendeten Präparates abhängt. Reines, frisch dargestelltes Ammoniumnitrit zers. sich im festen Zustande von selbst in Ammoniak und Stickoxyde; die letzteren werden festgehalten u. beschleunigen dann bei der Auflösung die Zers. Verss. mit völlig reinen, frischen Präparaten bewiesen, daß die Zers. monomolekular, also nach der Gleichung $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ verläuft und nicht bimolekular, kryptobimolekular oder quadribimolekular, wie frühere Autoren angenommen haben. Absolut neutrales Ammoniumnitrit ist in wss. Lsg. ziemlich lange haltbar. Durch kolloidales Platin wird die Zers. beschleunigt, doch wirkt das meist vorhandene freie Alkali hemmend. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 69—76. 14/2. [10/1.] München. Lab. für angewandte Chemie der Univ.) SACKUR.

De Forcrand, *Bildungswärme des wasserfreien Strontium- und Bariumoxyds.* Nach dem bei Li_2O bewährten Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1321. 1402; **145**. 702; C. **1907**. II. 577) stellt Vf. aus den Hydraten bei 850° reines BaO und SrO dar. Bei 15° ist die Lösungswärme in W. für SrO 30,800 Cal., für BaO 35,640 Cal. Durch Kombination dieser Werte mit den Lösungswärmen der Metalle (GUNTZ) in W. für Sr 99,40 Cal., für Ba 92,50 Cal. folgt im Vergleich mit den Werten für Ca und Li:

$Ca + O = CaO + 151{,}90$ Cal.	$Sr + O = SrO + 137{,}60$ Cal.
$Li_2 + O = Li_2O + 143{,}32$ „	$Ba + O = BaO + 125{,}86$ „

Die Bildungswärme der Dioxyde ist:

$Ca + O_2 = CaO_2 + 157{,}33$ Cal.	$Sr + O_2 = SrO_2 + 152{,}10$ Cal.
$Li_2 + O_2 = Li_2O_2 + 152{,}65$ „	$Ba + O_2 = BaO_2 + 145{,}71$ „

Die Differenzen der Werte der beiden Tabellen geben die Bildungswärmen der Superoxyde aus den Oxyden. Die Bildungswärme der Hydroxyde bedarf noch genauerer Feststellung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 217—20. [3/2.*].) LÖB.

Jules Roux, *Anormale Ionenbeweglichkeit bei einigen seltenen Erden.* Vf. hat aus der Leitfähigkeit der Bromide des *Lanthans, Yttriums, Cers, Gadoliniums* und *Samariums* die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen bei 18° bestimmt:

Verwandte Lösung:	Beweglichkeit in:		
	$^1/_{100}$-n. Lagg.	$^1/_{200}$-n. Lagg.	$^1/_{10000}$-n. Lagg.
$^1/_3 (NO_3)_3La$	111	112	—
$^1/_3 Br_3La$	111	112,5	116
$^1/_3 Br_3Yt$	115	116,5	—
$^1/_3 Br_3Ce$	112	—	—
$^1/_3 Br_3Gd$	91	—	—
$^1/_3 Br_3Sm$	66	—	—

Die Beweglichkeiten sind größer, als die einwertiger und zweiwertiger Ionen (außer $H^·$ u. OH') und dreiwertiger Anionen; nur Sm zeigt den Wert einwertiger Ionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 174—75. [27/1.*].) LÖB.

Arthur Bakowski, *Das Bogenspektrum des Cers.* Das Bogenspektrum des *Cer* de mit einem großen ROWLANDschen Konkavgitter an fünf verschiedenen Präten aufgenommen u. in sehr ausführlichen Tabellen mitgeteilt. Die Genauigkeit Messungen beträgt 0,005 Å.-Einheiten. Außer dem Linienspektrum wurden h einige Banden beobachtet, doch ist ihre Intensität so gering, daß eine Aussung unmöglich war. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photonie 6. 73—100. Febr. Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

G. Wyroubow, *Über das Rubidiumdichromat.* Auf die Ausführungen von STENBEKER (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 240; C. **1907**. II. 1588) bezugnend, hält Vf. seine Löslichkeitskurve für die richtigere, weil es wegen der in monoklinen Krystallen häufig vorkommenden wss. Einschlüsse durchaus notlig sei, das in Lsg. gegangene Salz vor dem Wägen bis zum Schmelzen und t nur bis 150° zu erhitzen. Außerdem hat Vf. eine Veränderung der Krystall- während der Aufbewahrung in der Mutterlauge oder in trockenem Zustande als beobachten können. Das Rubidiumdichromat zeigt nach Ansicht des Vfs. s Anormales; es gehört zu der Gruppe der polymorphen Körper, deren verdene Formen in sehr weiten Temperaturgrenzen gleich beständig sind, und he infolgedessen unbegrenzt lange nebeneinander existieren können. Die enregel läßt sich eben nur in dem besonderen Falle anwenden, wo die Unbeigkeit der Formen die Umwandlung ermöglicht. (Bull. Soc. Chim. de France 7—10. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Erich Müller, *Über die reduzierende und oxydierende Kraft von Eisensalzen.* (Vers. von **Friedrich Kapeller**.) Die *reduzierende Kraft von Ferrosalzen die oxydierende von Ferrisalzen* ist keineswegs durch ihren Gesamtgehalt in sg. gegeben. So werden z. B. Cuprisalze durch Ferrosulfat weder in neu- , noch in saurer Lsg. reduziert, bei Zusatz von Kaliumfluorid entsteht dagegen ıtraler Lsg. Cuprohydroxyd, in saurer metallisches Kupfer. Andererseits oxy- Ferrisalze bekanntlich Jodionen zu Jod, bei Ggw. von Kaliumfluorid wird en Jod durch Ferrosalze zu Jodionen reduziert. Die Ursache dieser Erscheiı ist, daß die oxydierende oder reduzierende Kraft einer Eisenlsg. lediglich das Verhältnis der Ferro- u. Ferriionen bedingt ist. Der Zusatz von Fluorid stigt beim Eisen die B. von Komplexen der Ferristufe mehr als die der Ferro- , vergrößert also das Verhältnis $\frac{Fe^{\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ u. erhöht daher die reduzierende Kraft. Kupfer andererseits ist die Komplexbildung der o-Stufe mit Fluorionen stärker der i-Stufe, so daß der Zusatz von KF die oxydierende Kraft der Cuprisalze (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 76—82. 14/2. [19/1.] Stuttgart.) SACKUR.

Malfatti, *Beiträge zur Kenntnis des Eisensulfids.* (Vgl. KONSCHEGG und TTI, Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 747; C. **1907**. I. 148.) Der schwarze Nd., der *ılegg. durch NH_3 und Schwefelammonium* entsteht und mit zur Erkennung des dient, ist nicht, wie allgemein angenommen, ein Gemenge von FeS und S, sterer nicht durch einen Überschuß von Schwefelammonium lösbar und ent- , sondern der entstehende Nd. ist eine Ferriverb. Sie enthält stets neben dem Ammoniak, und zwar solange die umgebende Fl. mindestens 0,5% NH_3 in einer Menge, die annähernd der Formel FeS_2NH_4 entspricht, bei höherer iakkonzentration vielleicht noch mehr. Dieses Ammoniak wird sehr leicht .lten bei Verringerung der Ionenkonzentration des Ammoniumhydroxyds, urch Auswaschen oder durch Zusatz von NH_4Cl. Bei dieser Abspaltung wenn sie vollständig ist, ein Körper Fe_2S_3 zurück, der das Fe als drei-

wertiges Fe enthält. Derselbe Körper entsteht bei der Fällung von *Ferrihydroxyd mit H_2S*; eine Reduktion von dreiwertigem Fe zu zweiwertigem findet dabei nicht statt. — Obige Formel FeS_2NH_4 wird gestützt durch die Analogie mit dem *Kalieisensulfid*. Wird $Fe(OH)_3$ mit alkoh. KOH verschiedener Konzentration vermischt und mit H_2S behandelt, so entstehen schwarze Ndd., die nur zur Formel FeS_2K passen. Dieses zers. sich im Gegensatz zu wasserl. FeS_2K beim Übergießen mit W. in K_2S und ein gelatinöses Eisensulfid, welches der Vf. noch nicht K-frei erhalten konnte. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 133—40. 30/1.) BLOCH.

O. Binder, *Über eine Selbstentzündung von Schwefelmangan*. Während der Vf. bei einer Manganbest. das Filter einäscherte, entzündete sich das *Mangansulfid*, die rote, wasserhaltige Verb., während sie sich auf einem Uhrglas befand, das auf Glanzpapier stand; das Ganze war mit einem großen Uhrglas bedeckt. Das Mangansulfid war an einigen Punkten ins Glühen geraten, und der abgeschlossene Raum war danach mit Dämpfen erfüllt. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 144. 30/1. 1908. [Dez. 1907.] Wiesbaden.) BLOCH.

Marcel Guichard, *Über die Jodierung gewisser Elemente im Vakuum*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 10—12. 5/1. — C. **1908**. I. 7.) DÜSTERBEHN.

Marcel Guichard, *Über eine neue Uranverbindung, das Tetrajodid*. (Bull. Soc. Chim de France [4] **3**. 13—14. 5/1. — C. **1908**. I. 218.) DÜSTERBEHN.

Gregory Paul Baxter und **John Hunt Wilson**, *Revision des Atomgewichtes von Blei*. I. Mitteilung. *Die Analyse von Bleichlorid*. Vff. berichten kurz über die ausgeführten Atomgewichtsbestst. des Bleis und finden als verhältnismäßig geeignete Methode zur Best. des At.-Gew. die Ermittlung des Cl-Gehaltes in $PbCl_2$ durch Überführung desselben in AgCl. Eine Probe des verwendeten Bleichlorids wurde aus metallischem Blei hergestellt durch Überführung desselben in Nitrat, Sulfat, dann Sulfid durch H_2S. Dieses wurde wieder in Nitrat übergeführt, das zuletzt in Platingefäßen vielfach umkrystallisiert wurde. Die andere Probe wurde aus käuflichem $PbNO_3$ bereitet. Dieses Salz wurde siebenmal aus verd. HNO_3 umkrystallisiert. Dann wurde es gel. und in eine große Quarzschale, in die HCl hineindestilliert war, unter Umrühren gegossen. Nach Trennung vom Königswasser erfolgte Umkrystallisieren in Platingefäßen. Die so gereinigten Salze wurden trotz allem beim Erhitzen in HCl etwas dunkel, und beim Lösen des geschm. Salzes in W. verblieb ein dunkler Rückstand. Ferner ergab sich, daß auch Papierfilter merkliche Mengen Bleiverbb. aus einer Lsg. des Chlorids absorbieren. Um zu ganz reinem Chlorid zu kommen, wurde das Salz noch mehrere Male ohne Anwendung von Filtrierpapier umkrystallisiert. Dieses Salz veränderte sich beim Trocknen in HCl nicht. Das HCl-Gas wurde für die Analyse zuerst durch Stickstoff, dann durch Luft ersetzt u. das Salz unter Ausschluß der feuchten Luft gewogen u. im Jenaer Glaskolben oder Platinkolben in Lsg. gebracht. Die Fällung mit 10%ig. HNO_3-Lsg. erfolgte im roten Licht. Es wurden 15 Analysen zu Ende geführt, die im Mittel zu 207,190 führten, bei Annahme des At.-Gew. Ag = 107,93, oder zu 207,09, wenn das At.-Gew. des Silbers = 107,88 genommen wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 174—84; Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 187—95. 15/2. 1908. [11/12. 1907.] Cambridge. Chem. Lab. of HARVARD Univ.) MEUSSER.

Francis Joseph Brislee, *Die Geschwindigkeit der Reduktion der Oxyde des Bleies, Cadmiums und Wismuts durch Kohlenoxyd und die Beständigkeit der Suboxyde dieser Metalle*. Die *Oxyde des Bleies, Cadmiums und Wismuts* wurden in

Porzellanschiffchen in einem App., in dem Kohlenoxyd zirkuliert, auf 300° erhitzt; in bestimmten Zeitabschnitten wurden die Schiffchen gewogen u. aus den erhaltenen Resultaten Kurven konstruiert, welche als Abszissen die Zeit, als Ordinaten das Gewicht der Substanz enthielten. Diese Kurven zeigen einen deutlichen Knick in der Nähe desjenigen Punktes, der der Zus. des Suboxyds entspricht. Ein völliges Zusammenfallen tritt nur ein, wenn die Geschwindigkeit der Reduktion Oxyd $\longrightarrow$ Suboxyd sehr verschieden ist von der der Reduktion Suboxyd $\longrightarrow$ Metall. Durch diese Unterss. werden die Resultate TANATARS (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 495; C. **1902**. II. 564; vergl. auch Ztschr. f. anorg. Ch. **27**. 304. 432; C. **1901**. II. 16. 332) bestätigt, daß die Suboxyde definierte chemische Verbb. sind, ohne daß ihre Beständigkeit erwiesen wird, da sie nur als Zwischenphasen der Reduktion Oxyd $\longrightarrow$ Metall auftreten. Die Kurve der Oxydation des Bleies zu Bleioxyd in reinem Sauerstoff verläuft ganz regelmäßig. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 286—87. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 154—64. Januar. Liverpool. Univ. Muspratt Lab. of Physic. and Electro-Chem.) FRANZ.

Bouzat, *Über das ammoniakalische Cuprosulfat.* Das Verf. zur Darst. besteht darin, aus Ammoniumsalzen das NH_3 durch ammoniakal. Kupferoxydul in wss. ammoniakalischer Lsg. zu verdrängen. Man trägt in wss. Ammoniakflüssigkeit Cu_2O u. Ammoniumsulfat ein u. fällt aus der resultierenden Lsg. das ammoniakalische Cuprosulfat bei etwa 50° durch A. aus. Alle Operationen müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luft im H-Strom ausgeführt u. der A. (u. Ä.) durch Auskochen zuvor von der gel. Luft befreit werden. Der weiße krystallinische Nd. wird mit A. u. Ä. gewaschen und zuerst im Vakuum und darauf bei 60—80° getrocknet; er entspricht dann der Formel: $Cu_2SO_4 \cdot 4NH_3$. In gut getrocknetem Zustande sich leicht verarbeiten lassend, oxydiert sich das Salz, wenn es noch Spuren von Mutterlauge enthält, an der Luft sofort unter Grünfärbung u. starker Wärmeentw. Durch W. wird das Salz unter Abscheidung von Cu_2O zers., durch verd. H_2SO_4 in Cu, $CuSO_4$ und Ammoniumsulfat zerlegt. HNO_3 wird durch das Salz unter Entw. roter Dämpfe reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 75—77. [13/1.*]) DÜSTERBEHN.

E. Biron, *Spezifische Gewichte wässeriger Lösungen des Cadmiumchlorids.* Vf. hatte die DD. wss. Lagg. des $CdCl_2$ bei 20,0° $\pm$0,03° mittels eines SPRENGELschen Pyknometers bestimmt und erhielt folgende Werte:

Gew.-% $CdCl_2$	51,21	51,20	46,29	40,72	32,52	28,61	23,19	16,65	8,046
D^{20}_4. beobachtet	1,7020	1,7021	1,6011	1,4965	1,3659	1,3090	1,2380	1,1613	1,0720
D^{20}_4. berechnet.	1,7019	1,7016	1,6016	1,4987	(1,3659)	1,3096	(1,2380)	1,1611	(1,0720).

Die berechneten Werte ermittelte er aus der Interpolationsformel:

$$10^4 \cdot D^{20}_4 = 9983 + 87{,}144\ p + 0{,}474\ p^2 + 0{,}009\,91\ p^3.$$

Mittels der von GROTRIAN (Ann. der Physik [3] **19**. 190) bestimmten Temperaturkoeffizienten ergeben sich aus dieser Interpolationsformel für die Temperatur von 15° folgende DD.:

Gew.-% $CdCl_2$	10	20	30	40	50
D^{15}_4. berechnet	1,0927	1,2016	1,3318	1,4893	1,6804
D^{15}_4. beob von GROTRIAN	1,0930	1,2018	1,3322	1,4892	1,6817
D^{15}_4. beob. von KREMERS	1,0908	1,1967	1,3211	1,4740	1,6497
D^{15}_4. ber. von MENDELEJEW	1,0929	1,1990	1,3262	1,4836	1,6652.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß die von KREMERS beobachteten und

von MENDELEJEW berechneten DD. nicht richtig sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1502—6. 24/2. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

E. Biron, *Untersuchungen der Konzentrationsketten. I. Ketten mit Cadmiumchlorid.* Um neues Experimentalmaterial zur Erforschung der konz. Legg. zu gewinnen, hatte Vf. das Studium der Konzentrationsketten, zunächst derjenigen mit $CdCl_2$ aufgenommen. Zu dem Zwecke hatte er die DD. und die spezifischen Leitfähigkeiten K folgender Legg. bestimmt:

Lösung	I	II	III	IV	V	VI
Gew.-% $CdCl_2$.	45,32	40,65	24,24	5,776	0,604 5	0,060 7
D^{20}_4	1,582 8	1,497 4	1,251 5	1,050 4	1,036	0,998 8
Spez. Leitf. K .	0,016 12	0,016 70	0,025 14	0,017 87	0,003 80	0,000 595.

Mit diesen 6 Legg. wurden Konzentrationsketten: mit Cd-Elektroden (Überführung des Anions), mit Kalomelelektroden (Überführung des Kations) und mit AgCl-Elektroden zusammengestellt. Die Messungen ihrer EMKK. (E in Volt) ergaben folgende Werte:

Kette: Cd | m $CdCl_2$·aq | n $CdCl_2$·aq | Cd.

m . . .	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
n . . .	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
E_a. . .	0,0024	0,0138	0,0108	0,0283	0,0172	0,0428	0,0251	0,0444	0,0236.

Kette: Cd | m$CdCl_2$·aq | $^1/_1$-n KCl | HgCl·Hg.

m	I	II	III	IV	V	VI
E	0,6978	0,7023	0,7181	0,7334	0,7426	0,7324.

Kette: Hg·HgCl | m $CdCl_2$·aq | n $CdCl_2$·aq | HgCl·Hg.

m . . .	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
n . . .	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
E_k. . .	0,0029	0,0041	0,0016	0,0107	0,0092	0,0304	0,0212	0,0481	0,0315.

Kette: Ag·AgCl | m $CdCl_2$·aq | n $CdCl_2$·aq | AgCl·Ag.

m	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
n	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
E	0,003 13	0,004 52	0,001 71	0,010 63	0,008 92	0,029 17	0,020	0,047 55	0,036 32.

Kette: Ag·AgCl | m $CdCl_2$·aq | $^1/_1$-n KCl | HgCl·Hg.

E . .	I	II	III	IV	V	VI
m . .	—0,0132	—0,0118	—0,0157	—0,0047	+0,0313	+0,0834.

Diese Daten zeigen, daß in Übereinstimmung mit der Theorie der umkehrbaren Elektroden die EMK. der Konzentrationsketten unabhängig von der Art der Elektroden ist.

Berechnet man für eine Reihe von Konzentrationsketten mit derselben Lag. n die EMKK. bei der Überführung des Anions (E_a) u. diejenigen ohne Überführung (E) u. bestimmt deren funktionelle Abhängigkeit von der Konzentration der zweiten Lag. n, so liefert das Verhältnis der Ableitungen dieser beiden Funktionen die Überführungszahl (W_a) des Anions in der betreffenden Lag. n. Auf diese Weise berechnete Vf. folgende Überführungszahlen W_a und W_k:

Lösung des $CdCl_2$	II	III	IV	V
W_a-Überführungszahl des Anions	0,68	0,88	0,59	0,54
W_k-Überführungszahl des Kations	0,38	0,10	0,37	0,59
W_a-Überf.-Zahl aus HITTORFs Messung	1,01	0,76	0,59	0,57.

Die aus den EMKK. der Konzentrationsketten berechneten Überführungszahlen des Anions stimmen nur in verd. Lagg. mit den von HITTORF direkt bestimmten. Bei konz. Lagg. sind die Unterschiede sehr groß. Ihre Deutung soll in der nächsten Mitteilung erfolgen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1506—21. 24/2. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Emil Bose, *Beitrag zur Kenntnis des Gleichgewichts* $2Au_{met} + Au''' \rightleftharpoons 3Au'$. Der Vf. hat früher nachgewiesen (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 978; C. **1907**. II. 788), daß sich metallisches Silber durch Erhitzen in konz. Silbernitratlsg. umkrystallisieren läßt, indem sich das Silber in der Hitze zu einem Argentoion auflöst, und dieses in der Kälte wieder zu metallischem Ag und Ag'-Ion zerfällt. Ein ähnlicher Vorgang war auch beim Erwärmen von Gold in Aurilsgg. zu erwarten und wurde auch experimentell verifiziert. Wiederum scheint das Gleichgewicht:

$$2Au_{met} + Au''' \rightleftharpoons 3Au'$$

stark von der Temperatur abhängig zu sein. Übrigens hatte schon WOHLWILL (Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 379. 402. 421; C. **98**. I. 910. 1092; II. 833) gefunden, daß sich Gold in h. Aurilsgg. auflöst. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 85—86. 21/2. [30/1.] Danzig-Langfuhr. Physik.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. W. Mallet, *Resultate der Einwirkung von Quecksilber auf Legierungen anderer Metalle.* Manche Legierungen verhalten sich gegen Reagenzien (z. B. SS.) abweichend von ihren Komponenten. Vf. untersuchte das *Verhalten von Quecksilber* bei Zimmertemperatur zu verschiedenen Legierungen. *Zinn-Platin-Legierung* (1 Pt auf 2 Sn, mit 45,26% Pt, enthält die Komponenten in Form einer Verb.; D. 10,72; mäßig hart, sehr spröde, läßt sich leicht zu Pulver zerstoßen) wurde als Pulver von Hg erst nach Zusatz von etwas Na ein wenig angegriffen. Das Hg löste nur wenig Pt und Sn; der mit verd. HNO_3 gereinigte Rückstand, dessen Einheitlichkeit nicht sicher war, enthielt 48,08% Pt (Pt_4Sn_7 würde 48,33% Pt erfordern.)

Silber-Platin-Legierung (4 Pt auf 1 Ag) mit 31,09% Pt nahm allmählich das fünffache Gewicht Hg auf, zerbröckelte und bildete mit weiteren Hg-Mengen ein butterartiges, am Glase festhaftendes Amalgam. Beim Filtrieren durch Gemsleder blieb ein [illegible]der Rückstand, welcher Neigung zum Zerbröckeln hatte u. Platinfolie amalgamierte (auch einfaches Silberamalgam amalgamiert nach einiger Zeit Pt; es wird dabei von Pt sowohl Hg als Ag gel.). Das filtrierte Amalgam ließ nach Abdestillieren des Hg einen Rückstand der Zus. 18,78% Pt u. 81,22% Ag.

Kupfer-Zinn-Legierung (2 Teile Cu auf 1 Teil Sn; ungefähr Cu_4Sn) löste sich (weit langsamer als die einzelnen Komponenten) in Hg zu einem buttrigen, nicht an Glas haftenden Amalgam. Beim Filtrieren nach 4—5 Tagen blieb eine bröcklige M., die u. Mk. noch Spuren ungel. Metalles zeigte. Der geringe filtrierbare Teil des Amalgams schien Cu im Verhältnis zu Sn etwas reichlicher zu enthalten, als die ursprüngliche Legierung. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **80**. 83—87. 13/2. 1908. [27/8. 1907.] Virginia. Univ.) GROSCHUFF.

Alfred G. C. Gwyer, *Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium* (cf. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **37**. 303; **45**. 24; **47**. 289; C. **1903**. II. 1355; **1905**. I. 1634; **1906**. I. 79). Kupfer u. Alu-

minium wurden anfangs unter CO_2 in kleinen hessischen Tiegeln mittels Gebläse zusammengeschmolzen und dann mit Holzkohlepulver bedeckt. Da hierbei der Abbrand zu groß war, bezw. Al_2O_3-Häutchen die B. einer homogenen Schmelze verhinderten, wurden die Legierungen von 0—70% Cu (ca. 5 ccm Schmelze) durch Zusatz von Cu, bezw. Al zu einer 65%igen Legierung in Jenenser Glasröhren unter H_2, die Cu-reicheren Legierungen (ca. 3,5 ccm) in elektrisch geheizten Porzellanröhren unter N_2 aus Cu und der 65%ig. Legierung hergestellt (bei 77,5—55% Cu wurden auch Verss. mit 12,5 ccm Schmelze in glasierten Porzellanröhren angestellt). Cu u. Al (fl. in allen Verhältnissen mischbar) bilden drei Verbb. Cu (F. 1084°) gibt mit Al von 91,5—100% Cu, Al (F. 657°) mit Cu von 0 bis ca. 4% Cu Mischkrystalle. Cu_9Al (87,6% Cu; F. 1050°) bildet mit Cu, bezw. CuAl, Mischkrystalle von 71—88,5% Cu; Eutektikum der Mischkrystalle (91,5 u. 88,5% Cu) ca. 1040° und 88,5% Cu (zuerst krystallisieren die Cu-reicheren Mischkrystalle, dann der mit 88,5% Cu allein). Bei 625° reagiert der gesättigte Mischkrystall (71% Cu) mit der Schmelze (56% Cu) unter B. der Verb. CuAl (70,12% Cu), welche bei 590° mit der Schmelze (45% Cu) die Verb. $CuAl_2$ (53,99% Cu) bildet; Eutektikum ($CuAl_2$ + Mischkrystall mit 4% Cu) 544° u. 32,5% Cu. — Vf. diskutiert dann die von anderen Autoren (z. B. GUILLET, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 464; C. 1905. II. 1080) erhaltenen Resultate, welche sowohl unter sich als auch mit den Erfahrungen des Vf. zum Teil in Widerspruch stehen. Auch gegenüber CARPENTER u. EDWARDS (Eight Report to the Alloys Research Committee. Proceedings of the Intitute of Mechanical Engineers 1907) hält Vf. seine Angaben aufrecht; zwischen 780 u. 880° bei 84—81% Cu, zwischen 880 u. 600° bei 81—73% Cu, zwischen 580 u. 600° bei 73—54% Cu konnte Vf. keine thermischen Effekte auffinden; die von CARPENTER u. EDWARDS auf Grund einer Rückstandsanalyse angegebene Verb. Cu_4Al (91,4% Cu) existiert nicht, sondern entspricht dem gesättigten Mischkrystall mit 91,5% Cu. Die Legierungen von 87—73% Cu lassen sich durch Erhitzen auf 600° homogenisieren.

Eisen und Aluminium wurden unter N_2 in elektrisch geheizten Porzellanröhren (zum Teil auch in Magnesiaröhren) zusammengeschmolzen. γ-Eisen bildet mit Al Mischkrystalle von 100—66% Fe. Die Magnetisierbarkeit derselben nimmt mit der Zunahme an Al stark ab (bei 80% Umwandlungspunkt 816°, bei 70% Fe nicht mehr magnetisierbar). Thermische Effekte für die Umwandlung von β- in α-Eisen wurden schon bei 1% Al nicht mehr gefunden. Fe u. Al bilden eine Verb. $FeAl_3$ (40,75% Fe); F. 1444°); Eutektikum ($FeAl_3$ + Al) in der Nähe des F. von Al. Zwischen 40,75% u. 66% Fe sind die Verhältnisse noch nicht genügend geklärt und zum Teil vom Standpunkt der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht unverständlich. Zwischen 40,8 u. 47,5% Fe befindet sich eine zweite Reihe Mischkrystalle, deren eines Ende vielleicht die Verb. $FeAl_3$ ist; die Kurve des Krystallisationsbeginnes dieser Reihe schneidet sich bei C (50% Fe u. 1152°) mit der für die γ-Eisen-Mischkrystalle, welche etwa bei 1300° u. 70% Fe einen Wendepunkt (wird hier schwach konvex zur Konzentrationsachse) zeigt. Ferner sind eutektische Haltepunkte vorhanden, die bei 65, 62,5 u. 60% Fe bei 1087°, von 57,5—50% Fe mit zunehmendem Al-Gehalt zu höheren Temperaturen (anscheinend auf dem Punkt C zu) steigen. Die mikroskopische Unters. zeigt bei 55—52,5% Fe, primär gebildet, eine andere Krystallart als bei 65—57,5% Fe, während das Eutektikum von 52,5 bis 65% die gleiche lamellare Struktur besitzt. Längeres Erhitzen auf 1115°, bezw. Abschrecken änderte die Struktur nicht.

Nickel u. Aluminium wurden in Porzellan-, bei 40—90% Ni in Magnesiaröhren zusammengeschmolzen. Bei 1300° wirkten die Metalle oft explosionsartig aufeinander. Oberhalb 1600° griffen die Schmelzen das Schutzrohr des Thermoelementes stark an. Ni u. Al bilden drei Verbb. NiAl (68,4% Ni; F. 1640°) und

Ni geben miteinander Mischkrystalle mit einer Lücke von 81—87,5% Ni (Eutektikum 1371° u. 87,5% Ni); die Mischungslücke scheint sich bei tieferer Temperatur etwas zu ändern; eine Legierung von 85% Ni wurde durch längeres Erhitzen auf 1050° homogen, durch Erhitzen auf 1350° aber wieder inhomogen; die Mischkrystalle von 81—79% Ni spalten beim Abkühlen Ni ab. Die magnetische Permeabilität nimmt von 100—85% Ni stark ab; gleichzeitig sinkt die Temperatur der magnetischen Umwandlung (bei 87,5% auf 50°). Bei 1130° bildet sich durch Einw. der Schmelze (42% Ni) auf NiAl die Verb. $NiAl_2$ (52% Ni), welche mit der Schmelze (27% Ni) reagiert unter B. der Verb. $NiAl_3$ (41,9% Ni); Eutektikum ($NiAl_3$ + Al) 630° u. 6% Al. Zwischen 41,9 u. 0% Ni machte sich ein geringerer Wärmeeffekt bei 550° bemerkbar, der von 0—7% zunimmt, dann fast konstant bleibt u. schließlich verschwindet. Aus dieser Abhängigkeit von der Konzentration wäre die B. einer neuen Verbindung zu vermuten, doch konnte diese mkr. nicht nachgewiesen werden.

Kobalt u. Aluminium wurden in Porzellan-, von 45—92% Co (wegen der großen Wärmeentw., die bei 1400° eintrat) in Magnesiaröhren zusammengeschmolzen. Sie bilden drei Verbb. CoAl (68,5% Co; F. 1628°) und Co bilden Mischkrystalle miteinander (Mischungslücke nach mkr. Unterss. von 80—90,5% Co; Eutektikum, bezw. Minimum bei 90,5% Co u. 1375°). Mit zunehmendem Al-Gehalt nimmt die Magnetisierbarkeit sehr rasch ab (die Legierungen von 82,5—68,5% Co sind nur schwach magnetisierbar); magnetische Umwandlungstemperaturen 1130° bei 100% 830° bei 90%, 790° bei 85% Co. Bei 1165° bildet sich durch Einw. der Schmelze (38% Co) auf CoAl die Verb. Co_2Al_5 (46,54% Co); bei 60—50% Co u. 1110° zeigte sich eine schwache Wärmetönung, welche von einer polymorphen Umwandlung der Verb. Co_2Al_5 herzurühren scheint, merkwürdigerweise aber in Konglomeraten ohne AlCo ausbleibt. Bei 940° reagiert die Schmelze (20% Co) mit Co_2Al_5 unter B. der Verb. Co_2Al_{13} (33,4% Co); Eutektikum (Co_2Al_{13} + Al) 644° und fast 0% Co. Bei 550° tritt von 0—46,5% Co, ähnlich wie bei den Ni-Legierungen, eine geringe Wärmetönung ohne mkr. erkennbare Strukturänderung auf. Da diese von 2 bis etwa 20% Co abzunehmen, darauf bis 33% zuzunehmen, dann wieder abzunehmen scheint, liegen vielleicht zwei durch verschiedene Ursachen (B. einer Co-ärmeren Verb., bezw. polymorphe Umwandlung von Co_2Al_{13}) bedingte Wärmeeffekte vor, die zufälligerweise bei derselben Temperatur auftreten; Al selbst zeigt bei 550° keine merkliche Wärmetönung.

Blei u. Aluminium, bezw. Cadmium u. Aluminium wurden in Jenenser Glasröhren (5 ccm Schmelze) unter H_2 geschmolzen, ohne daß im festen oder fl. Zustande Mischbarkeit beobachtet werden konnte.

Das Verhalten von Al zu Fe, Co, Ni, bezw. zu Cu, Ag, Au, sowie zu Pb und Sn, bezw. zu Zn u. Cd bestätigt die Regel von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 113; C. 1906. I. 1475), wonach die Metalle einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit einem fremden Element entweder sämtlich Verbb. eingehen oder sämtlich keine bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 113—153. 15/2. 1908. [5/12. 1907.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

L. Doński, *Über die Legierungen des Calciums mit Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Kupfer.* Zu den Verss. wurde *Calcium* der Elektrochemischen Werke in Bitterfeld (mit 0,55% Al u. Fe u. 0,28% SiO_2; F. extrapoliert 796°) verwendet. Das in Ä. gereinigte, silberweiße Ca wurde unter Paraffinöl abgewogen. Geschmolzenes Ca greift (Jenenser) *Glas* stark an unter B. einer schwarzen, fest am Glase haftenden Schicht. Zur Verlangsamung der Abkühlung bei der Aufnahme der Abkühlungskurven wurde das Schmelzrohr in ein Sandbad gestellt.

Calcium-Zink. Ca wurde in kleinen Stücken bei 650° in das geschmolzene Zn eingetragen (ca. 6 ccm, von 40% Ca ab 10 ccm Schmelze). Bis ca. 30% Ca wird das Glasrohr nur wenig angegriffen. Ca u. Zn bilden fünf Verbb. $CaZn_{13}$ (5,78% Ca, scheidet sich aus ihrer Schmelze erst nach einer Unterkühlung bis zu 16° aus), F. 717°; Eutektikum ($Zn + CaZn_{13}$) beim F. des Zn. — $CaZn_4$ (13,29% Ca): F. ca. 677°; es konnte nicht entschieden werden, ob die Verb. unzers. schm. oder eine sehr geringe Menge $CaZn_{13}$ beim Schmelzen ausscheidet. — Ca_2Zn_9 (29,02% Ca): F. 688°; Eutektikum ($Ca_2Zn_9 + CaZn_4$) 633° u. 16,3%. — Bei 431° reagiert Ca_2Zn_9 mit der Schmelze (ca. 53% Ca) unter B. einer neuen Verb., deren Zus. wahrscheinlich CaZn ist u. die an der Luft bräunlich anläuft; Eutektikum derselben mit Ca 415° u. ca. 56,6% Ca. — Ca_4Zn (71,03% Ca) bildet sich bei 385° aus CaZn (?) und Ca (bezw. Ca-reichem Mischkrystall); wird beim Ätzen mit sehr verd. HNO_3 grau. — Die Legierungen von 0—6% Ca haben die Farbe des Zn, sind ein wenig härter als Zn und ziemlich beständig gegen Luft u. W.; die von 6 bis 19% Ca werden an der Luft ziemlich schnell dunkel; die von 20—29% Ca zers. schon merklich W.; diese u. die Ca-reicheren Legierungen werden (auch über kons. H_2SO_4) nach einiger Zeit schwarz und zerfallen in ein schwarzes Pulver. — Die Sprödigkeit der Legierungen nimmt von reinem Zn bis etwa 30% Ca allmählich zu u. dann bis zum reinen Ca ab.

Calcium-Cadmium. Auch diese Legierungen wurden, wie die vorigen, ohne Schutzdecke zusammengeschmolzen, nachdem sich ergeben hatte, daß eine als Schutz gewählte eutektische Mischung von CaF_2 u. $CaCl_2$ sich durch Aufnahme von Ca schwarz färbte. Ca u. Cd sind fl. nicht in allen Verhältnissen mischbar. In der Mischungslücke bildet sich bei 685° aus den beiden Schichten (12, bezw. 64% Ca; die Cd-reichere Schicht ist die schwerere) die Verb. β-CaCd (26,3% Ca), welche bei 635° (wenigstens in Berührung mit der Ca-reicheren Schmelze) in α-CaCd übergeht. Zwischen 32 u. 65% Ca treten bei 510° weitere Haltepunkte von geringer Zeitdauer auf; α CaCd bildet hier mit der Schmelze (ca. 70% Cd) anscheinend eine neue Verb., vielleicht Ca_2Cd, deren B. aber (etwa infolge Umhüllens von α-CaCd durch diese) nur partiell zu erfolgen scheint. Eutektikum von α-CaCd (bezw. Ca_2Cd_3?) u. Ca-reichem Mischkrystall (87% Ca) bei 415° u. 71% Ca. — $CaCd_6$ (10,6% Ca): F. 615° (ob diese Verb., welche sich erst nach einer Unterkühlung von 8° ausscheidet, unzers. schm. oder dabei eine geringe Menge CaCd abscheidet, konnte nicht entschieden werden). Eutektikum ($CaCd_6 + Cd$) 316° u. ca. 1% Ca. — Bis zu 10% Ca sind die Legierungen an der Luft, sowie gegen k. u. h. W. beständig; Härte etwas größer als die des Cd. Von 10—26% Ca wächst die Unbeständigkeit (die Schliffflächen laufen blau an); aus k. W. wird bereits H_2 (unter starkem Acetylengeruch) entwickelt. Von 30% Ca ab zerfallen sie an der Luft, langsamer im Exsiccator, zu schwarzen Pulvern. Die Sprödigkeit nimmt von 10 bis zu 40% Ca schnell zu, nimmt dann wieder ab.

Darstellung calciumreicherer Legierungen. In der Art, wie bei Zn und Cd, konnten von den übrigen Metallen nur Ca-arme Legierungen hergestellt werden, da die Schmelze sich beim Überschreiten eines bestimmten Ca-Gehaltes mit einer auch oberhalb 800° nicht schm., harten Schicht bedeckte, die weiteres Zuführen von Ca unmöglich machte. Die Legierungen wurden deshalb im Vakuum (10—12 mm) zusammengeschmolzen. Da das Schmelzgefäß (Jenenser Glas) bei 800° nicht mehr vakuumdicht war, wurde es in ein Porzellanrohr (durch Asbestpapier geschützt) hineingeschoben u. dieses evakuiert u. erhitzt. Die B. der harten Schicht an der Oberfläche der Schmelze konnte auch so nicht ganz vermieden werden. Wegen des Vakuums mußte als Schutzrohr für das Thermoelement ebenfalls Porzellan genommen werden, obwohl dieses von den Ca-reichen Schmelzen zum Teil rasch zerstört wird; doch gelang es, von CaAl-Legierungen Abkühlungskurven bis

90% Ca, von CaTl-Legierungen bis 15% Ca aufzunehmen. Bei den übrigen Legierungen mißlang dieses Verf. ebenfalls, denn entweder wurde das Schutzrohr infolge der hohen Reaktionswärme zerstört, oder es hatte sich eine harte Oxydrinde gebildet, welche man mit dem Schutzrohr nicht durchbrechen konnte.

Calcium u. Aluminium sind fl. nicht in allen Verhältnissen mischbar. In der Mischungslücke bildet sich bei etwa 692° aus den beiden Schichten (16, bezw. 43% Ca) die Verb. $CaAl_2$ (33,0% Ca). Eutektikum ($CaAl_2$ + Al) ca. 610° und 8,1% Ca. Eutektikum ($CaAl_2$ + Ca) 550° u. ca. 75% Ca. Die Legierungen von 0—8% Ca haben die Farbe des Al u. sind etwas härter als Al; gegen Luft und k. W. beständig, h. W. zers. Die Legierungen mit mittlerem Ca-Gehalt sind porös (stark porös von 20—50% Ca) u. spröde, haben grobkrystallinischen silberweißen Bruch, laufen an der Luft braun an und zersetzen schon k. W. Die Ca-reichen Legierungen sind unbeständig an der Luft u. weniger spröde. — Die Angaben von SCHLEGEL (Diss. Leipzig 1907) stimmen in den Hauptpunkten annähernd mit den des Vf. überein.

Calcium-Thallium. In dem untersuchten Bereich (0—15% Ca) scheidet sich bei 558° u. 14,9% (= 47,1 At.-%) primär die Verb. TlCa aus, welche bei ca. 524° mit der Schmelze (ca. 6% Ca) die Verb. $CaTl_2$ (6,14% Ca) bildet. Tl gibt mit Ca Mischkrystalle; der gesättigte, nur wenig Ca (jedenfalls weniger als 2,0% Ca) enthaltende Mischkrystall wandelt sich (beim Erhitzen) bei einer um 6° höher als der F. des Cd liegenden Temperatur in eine Ca-ärmere Schmelze und $CaTl_2$ um. Die Umwandlungstemperatur des reinen Tl (238°) wird durch Ca (2—4%) um ca. 24° erhöht. — Die untersuchten TlCa-Legierungen sind härter als Tl (lassen sich nicht mit dem Messer schneiden) u. brüchig. Die polierte Oberfläche bedeckt sich (bereits bei 2% Ca) viel rascher als Tl mit einer bläulichen, nach einiger Zeit braunen Schicht. Die Legierungen von 0—6% Ca entwickeln nur aus h. W. H_2.

Calcium löst sich in geschmolzenem **Blei** unter Feuererscheinung. Bei niedriger Temperatur bleibt das Ca auf der Schmelze schwimmen (infolge der Unterschiede der D.D.) und oxydiert sich derart, daß es sich später auch oberhalb 700° nicht mehr löst. In Stückchen von 0,2 g eingetragen, löst sich das Ca bei etwa 700° schnell auf; die Temperatur steigt dann jedesmal bis um 250°. Bei Schmelzen mit mehr als 6,0% Ca traten Saigerungserscheinungen auf, die durch stetes Umrühren sich beseitigen ließen. In dem untersuchten Gebiet (0—12% Ca) scheidet sich die Verb. $CaPb_3$ (6,07% Ca) aus, die von 6,07 bis ca. 6,7% (25 bis ca. 27,5 At.-%) Ca Mischkrystalle bildet; der gesättigte Mischkrystall krystallisiert bei 625° u. etwa 35 At.-% Ca mit einer anderen (unbekannten) Krystallart eutektisch. Eutektikum ($CaPb_3$ + Pb) in der Nähe des F. von Pb. — Bis 4% Ca sind die Legierungen härter als Pb u. nicht brüchig, bei höherem Ca-Gehalt brüchig. K. u. h. W. werden erst von Legierungen mit mehr als 6% Ca zers. Ca-ärmere Legierungen bleiben im Exsiccator unverändert, Ca-reichere (mehr als 10%) zerfallen nach einiger Zeit in schwarze Pulver.

Calcium löst sich in **Zinn** bei etwa 650° (unter Temperatursteigerung auf etwa 900°). In dem untersuchten Gebiet (0—18% Ca) scheidet sich die Verb. $CaSn_3$ (10,10% Ca) aus, die von 10,1 bis ca. 11,4% Ca Mischkrystalle bildet; Eutektikum des gesättigten Mischkrystalls mit einer anderen (unbekannten) Krystallart bei 603° u. ca. 14,9% (34,1 At.-%) Ca. Eutektikum ($CaSn_3$ + Sn) in der Nähe des F. von Sn. — Die Legierungen werden an der Luft nach kurzer Zeit grau. K. W. wird bereits bei 2% Ca zers. Legierungen bis 4% Ca sind härter als Sn und ziemlich zäh. Mit steigendem Ca-Gehalt werden die Legierungen brüchig.

Calcium löst sich in auf ca. 700° erhitztem, geschmolzenem **Wismut** unter Feuererscheinung auf, begleitet von kleinen Verpuffungen. Bei den Legierungen mit 20,30 u. 37 At.-% Ca konnten die primären Knicke nicht aufgefunden werden,

dagegen Haltepunkte bei 498°. Es existiert jedenfalls eine nadelförmige Verb., deren Zus. aber nicht ermittelt werden konnte, die mit Bi eutektisch in der Nähe des F. von Bi (ca. 5° tiefer) krystallisiert. Die Verb. zerfällt (auch im Exsiccator) in schwarzes Pulver u. zers. W.

Calcium vereinigt sich bei 700° mit Antimon unter Explosion und Feuererscheinung. Bei 10% Ca beginnt die Legierung an der Berührungsfläche mit der Luft zu glühen unter B. einer harten Oxydschicht. In dem untersuchten Gebiet (0—9,1% Ca) existiert ein Eutektikum von Sb u. einer unbekannten Verb. bei 585° u. etwa 8% Ca. Das Sb scheidet sich bei 0—8% Ca erst nach einer Unterkühlung von 2—20° aus. H. W. wird erst von Legierungen mit 9% langsam zers. Ca-arme Legierungen haben die Farbe von Sb, sind weniger brüchig als Sb; die mit 9% Ca ist ebenso brüchig wie Sb, außerdem sehr porös.

Beim Eintragen von Calcium in geschmolzenes Kupfer entwickelten sich Ca-Dämpfe, die unter Verpuffung verbrannten. Durch 1% Ca wird der F. des Cu um 8°, durch 5% um 74° erniedrigt; bei 920° findet sich ein eutektischer Haltepunkt. K. W. wird schon bei 1% Ca merklich zers. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 185—219. 15/2. 1908. [11/12. 1907.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

G. Urasow, *Über die Legierungen des Kupfers mit Magnesium*. BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 794; **136**. 1327; C. **1902**. II. 1497; **1903**. II. 100. 485) hatte auf Grund thermometrischer und mkr. Unterss. der Cu-Mg-Legierungen auf die Existenz der 3 Atomverbb. Mg_2Cu, MgCu und $MgCu_2$ geschlossen. Da er aber für denjenigen Teil der Erstarrungskurve, welcher das Existenzgebiet der Verbb. MgCu u. $MgCu_2$ umfaßt, nur wenige Messungen angibt, so hatte Vf. seine ganze Unters. wiederholt. Die Bestst. der Erstarrungstemperaturen führte er in Graphittiegeln unter einer schützenden Schicht von geschmolzenem KClNaCl, bezw. $BaCl_2$ aus. Die Abkühlungskurven wurden mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURNAKOW aufgenommen. Auf diese Weise bestimmt Vf. 76 Erstarrungspunkte, von denen folgende Tabelle eine Auswahl wiedergibt:

Atom-% Cu:	0	1,67	6,4	14,48	16,0	17,0	29,4	33,3	33,86
Erstarr.-Temp.:	650°	634°	580°	500°	*B*	494°	566°	570°	569°
Eutekt.-Temp.:	*A*	478°	480°	480°	480°	480°	480°	*C*	552°

Atom-% Cu:	37,8	40,45	41,5	42,58	45,1	50,37	60,0	65,4	66,6
Erstarr.-Temp.:	564°	557°	*D*	600°	661°	721°	787°	796°	799°
Eutekt.-Temp.:	554°	555°	555°	555°	554°	554°	554°	554°	*E*

Atom-% Cu:	66,93	70,0	73,0	77,5	78,0	79,8	85,7	90,0	100
Erstarr.-Temp.:	797°	786°	765°	728°	*F*	748°	861°	948°	1084°
Eutekt.-Temp.:	723°	725°	725°	725°	725°	725°	725°	725°	*G*

Das aus diesen Daten konstruierte Erstarrungsdiagramm weist 3 Eutektika, *B*, *D* u. *F* und nur zwei Distektika *E* und *G* auf, welch' letztere den FF. der Atomverbb. Mg_2Cu und $MgCu_2$ entsprechen. Dazu zeigt der Verlauf der eutektischen Linien, daß beide Metalle weder miteinander, noch mit den genannten Atomverbb. feste Legg. bilden. Zu demselben Ergebnis führte auch die Unters. der Mikrostruktur dieser Legierungen. Hieraus schließt Vf., daß die von BOUDOUARD angegebene Atomverb. MgCu nicht existiert. Auch hatte BOUDOUARD den F. der Verb. $MgCu_2$ zu hoch (915 gegen 799°) angegeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1566—81. 24/2. Petersburg. Polytechnikum.) V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

B. Menschutkin, *Über die gegenseitige Verdrängung der Komponenten der Molekularverbindungen und über die Stabilität dieser letzteren.* (Forts. von C. **1903**. II. 1237; **1906**. I. 334. 335. 646. 647. 1868. 1869; II. 1481. 1715. 1719. 1838. 1839. 1840; **1908**. I. 6.) Die vom Vf. in den früheren Mitteilungen beschriebenen Komplexen Molekularverbb. des MgJ_2 u. $MgBr_2$ wurden alle auf dieselbe Art u. Weise, nämlich durch Einw. verschiedener organischer Verbb. auf die Diätherate dieser Salze erhalten. Die angewandten organischen Verbb. verdrängen also den Ä. aus dessen Verb. mit dem Halogensalz. Andererseits aber wurden alle diese organischen Verbb. aus den gebildeten Molekularkomplexen durch Wasser verdrängt. Hierauf gründete sich die maßanalytische Best. des Halogens in den betreffenden Komplexen durch Titration ihrer wss. Lsgg. mittels $AgNO_3$.

Obige Tatsachen veranlaßten den Vf. besondere Verss. darüber anzustellen, in wiefern die verschiedenen *organischen Verbb. einander aus den genannten Molekularkomplexen verdrängen können.* Zu dem Zwecke hatte er diese Molekularkomplexe in geringen Quantitäten der fraglichen organischen Verbb. aufgelöst, die erhaltenen Lsgg. im Exsiccator stehen gelassen und die ausgeschiedenen Krystalle analysiert. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate derart zusammengestellt worden,

Stabilitätsgrad:		DE.	Assoziationsgrad nach:		
			RAMSAY	TRAUBE	LONGINESCU
1.	Harnstoff	—	—	—	—
2.	Wasser	81,7—76,0	3,68—3,81	1,79	—
3.	Anilin	7,15	1,05	1,07	1,4
	Acetamid	59,2	—	—	—
	Urethan	13,6	—	—	—
	Ameisensäure	58,5—62.0	3,61	2,44	1,8
4.	Methylalkohol	31,8—35,4	3,43	2,53	3,1
5.	Äthylalkohol	27,7—27,4	2,74	1,80	2,1
6.	Acetonitril	35,8—36,4	—	—	3,1
	Essigsäureanhydrid	17,9	0,99	1,04	—
7.	Essigsäure	6,5	2,74	1,80	2,1
8.	Propionsäure	5,5—3,1	1,77	1,45	1,6
9.	Äthylacetat	5,8—6,1	0,99	1,04	—
	Aceton	20,7—21,9	1,26	1,18	1,6
10.	Orthoameisensäureester	—	—	—	—
	Benzaldehyd	14,4—16,9	0,97	1,03	1,3
11.	Methylacetat	7,08	—	1,04	—
12.	Acetal	—	—	—	—
	Acetylchlorid	15,5—25,3	1,06	1,08	—
13.	Methylal	2,7	—	—	—
14.	Äthyläther	4,4	0,99	1,04	—
15.	Anisol	3,55	0,55—0,92	—	—
16.	Anethol	—	—	—	—

daß in der durch laufende Ziffern bezeichneten Reihenfolge jede voranstehende Verb. alle nachstehenden aus dem ensprechenden Molekularkomplexen mit MgJ_2 und $MgBr_2$ verdrängt. Die unter derselben Ziffer angeführten Verbb. zeigen ungefähr denselben Stabilitätsgrad, werden also voneinander nicht verdrängt. In der 2. bis 4. Kolumne der Tabelle sind die DEE. und Assoziationsgrade der betreffenden Verbb. angeführt worden. Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß der Stabilitätsgrad der Molekularkomplexe sowohl mit der DE. wie auch mit dem Assoziations-

grad der betreffenden organischen Komponenten zunimmt. Ein strenger Parallelismus zwischen diesen Größen besteht leider nicht.

Betrachtet man die verschiedenen Gruppen der betreffenden organischen Verbb., nämlich die Sauerstoffverbb. für sich, u. ebenso die Stickstoffverbb. für sich, so ergibt sich folgendes: Unter den Sauerstoffverbb. nimmt die Stabilität ihrer Molekularkomplexe in der Reihenfolge vom W. zur Ameisensäure, Methylalkohol, A., Essigsäure, Propionsäure, u. weiter zu den Estern, Aldehyden, Ketonen u. dem Äthern stetig ab. Demnach scheint die Komplexbildung durch die Fähigkeit der Sauerstoffatome, höhere Valenz anzunehmen, bedingt zu sein. Am ausgesprochensten tritt diese Fähigkeit der Sauerstoffatome im W. auf. Durch Ersatz des einen Wasserstoffatoms des W. durch Alkylradikale wird sie um so mehr geschwächt, je größer das Mol.-Gew. des substituierenden Radikals ist. Noch mehr wird sie geschwächt durch Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms durch Alkaliradikale.

Dieselben Verhältnisse wiederholen sich auch bei den Stickstoffverbb., deren Fähigkeit für Komplexbildung mit anorganischen Salzen durch den Übergang der trivalenten Stickstoffatome in pentavalente bedingt ist. Bekanntlich ist diese Fähigkeit am ausgesprochensten beim Ammoniak entwickelt. Sehr starke Tendenz zur Komplexbildung zeigen auch alle Substitutionsprodd. des Ammoniaks, insbesondere die verschiedenen Amine u. ebenfalls die Amide. Bedeutend schwächer ist diese Tendenz bei den Nitrilen entwickelt, u. die organischen Nitroverbb. zeigen überhaupt keine Neigung zur Komplexbildung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1548—65. 24/2. Petersburg. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

Zelda Kahan, *Die Einwirkung von Hitze auf Alkyljodide.* Beim Erhitzen erleiden die Alkyljodide einen Zerfall, wobei wahrscheinlich Alkylen oder Alkyliden und Jodwasserstoff gebildet werden; nebenher ist aber auch eine Dissoziation in Alkyl und Jod als möglich anzunehmen. Die bei diesen Rkk. gebildeten Prodd. entstehen dann durch sekundäre Rkk. aus den Dissoziationsprodd.; gleichzeitig wird der Einfluß von Zink, Natrium, Chlorsilber und Bariumsuperoxyd auf den Gang der Rk. untersucht. Im V. MEYERschen App. beginnt die Dissoziation des *Äthyljodids* bei 192° und schreitet regelmäßig bis 280° fort, wo, wahrscheinlich durch Nebenrkk. Abweichungen auftreten; bei dieser Temperatur erscheinen auch größere Mengen Jod, das bereits bei 210° spurenweis zu beobachten ist. Erhitzt man das Äthyljodid im geschlossenen Gefäß für sich auf 250—270° und entfernt periodisch das gebildete Gas, so findet man durch fraktionierte Dest. desselben hauptsächlich Äthan und Äthylen neben sehr wenig Wasserstoff; die Menge des Äthylens nimmt bei fortgesetztem Erhitzen immer mehr ab, bis schließlich nur Äthan u. Wasserstoff gefunden werden. Durch längeres Erhitzen auf 250°, und noch schneller bei 270°, werden beträchtliche Mengen Kohle abgeschieden. Der direkte Nachw. für den gebildeten Jodwasserstoff konnte nicht geführt werden; doch ließ sich beim Erhitzen von C_2H_5J in Ggw. von AgCl im Gasgemisch HCl nachweisen. — Zink u. C_2H_5J liefern, auch wenn Zn von vornherein im Überschuß ist, ein Gemisch von Äthan, Äthylen u. Butan; größere Mengen Zn erhöhen die Ausbeute an C_4H_{10}. Die B. des letzteren wird am besten durch eine Dissoziation $C_2H_5 + J$ erklärt, wenn man nicht annehmen will, daß das Zn, mit zwei Nebenvalenzen begabt, nach folgendem Schema mit den Prodd. der Dissoziation: $C_2H_5J = CH_2 \cdot C< + HJ$ reagiert:

$$>Zn< + 2CH_2 \cdot CH< \longrightarrow >Zn<(CH \cdot CH_2)_2 + 2HJ \longrightarrow$$
$$J_2>Zn<(CH_2 \cdot CH_2)_2 \longrightarrow ZnJ_2 + C_4H_{10}.$$

Wasserstoff tritt bei der Rk. wieder nur in geringer Menge auf. — 1 g Natrium- und 3 g C_2H_5J liefern in 3—4 Stdn. bei 130—150° ein Gasgemisch, das aus 40% C_2H_4, 45% C_2H_6, 15% C_4H_{10}, 0,5—1% H und 0,5—1% CH_4 besteht.

Methyljodid zers. sich viel schwerer in C_2H_4 und CH_4. In Ggw. von AgCl entsteht in 5 Stdn. bei 275° ein Gasgemisch, das zu $^4/_5$ in W. l. ist; der Rest besteht aus CH_4 mit 2% C_2H_4; im W. läßt sich HCl nachweisen. Sammelt man das Gas über Quecksilber, so lassen sich 14% durch Kalilauge absorbieren; durch Fraktionierung des Restes wird dieser in ca. 25% CH_4, 74% CH_3Cl (und wenig CH_2J, 2% C_2H_4 und 0,5% H) zerlegt. Die Gleichung:

$$CH_3J + AgCl = AgJ + CH_3Cl$$

dürfte wohl kaum der Ausdruck für den Verlauf der B. von CH_3Cl sein, schon weil dann das Auftreten von CH_4 nicht zu erklären wäre; wahrscheinlich beginnt der Prozeß auch hier mit $CH_3J \longrightarrow CH_2< + HJ$, worauf dann:

$$AgCl + HJ = AgJ + HCl; \qquad CH_2< + HCl = CH_3Cl;$$
$$2CH_2< = C_2H_4 \quad \text{und:} \quad CH_2< + 2H = CH_4$$

folgen. Aus diesem Verlauf ist für $CH_2<$ zu entnehmen, daß es sich leichter als C_2H_4 mit HCl vereinigt, und daß diese Addition leichter als die Polymerisation zu C_2H_4 eintritt. — In Ggw. von Bariumsuperoxyd bildet CH_3J bei 250° ein Gas, das aus 50% CH_4, 18% CO_2, 14% CO, 6,5% H, 5% C_2H_4 (?) u. ca. 6% C_2H_6 (?). Da CH_4 erst bei 300° mit O reagiert, werden wohl CO und CO_2 durch Einw. von O, der aus BaO_2 durch HJ frei wird, auf $CH_2<$ entstehen. Beim Erhitzen mit Zn verhält sich CH_3J wie C_2H_5J.

Propyljodid und *Isopropyljodid* geben beim Erhitzen für sich nur Propan; in Ggw. von Zn oder Na entstehen außerdem viel Propylen und etwas Wasserstoff. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 307. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 132 bis 145. Januar. London. Univ. College.) FRANZ.

Al. Faworski, *Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Bromide von der Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}Br$ und $C_nH_{2n}Br_2$.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 469—520. — C. **1907**. II. 1057.) BLOCH.

W. Spring, *Über die Farbe des Äthylenglykols und des Glycerins.* Glycerin, Glykol, Alkohol und Wasser sind blau. A. und W. scheinen gleichblau; der blaue Farbton von Glykol und Glycerin ist etwas tiefer. Glykol ist um die Hälfte weniger durchscheinend als A., was damit übereinstimmt, daß das Glykolmolekül zweimal soviel OH-Gruppen enthält als das Alkoholmolekül. Wie ein Vergleich der Farben verschiedener einwertiger Alkohole zeigen kann, verursacht ja der KW.-stoffrest eine gelbe Färbung, der dann die OH-Gruppe durch Mischung mit Blau entgegenwirkt: Methylalkohol z. B. ist blau, Amylalkohol mit seinem überwiegenden KW.-stoffrest grün gefärbt. Das Glycerin ist trotz seiner 3 OH-Gruppen fast ebenso durchscheinend als das Glykol, was mit einer Unreinheit des angewandten Glycerins zusammenhängen kann, oder damit, daß der höhere C-Gehalt einen unmittelbaren Vergleich nicht mehr erlaubt. Experimentell bemerkenswert ist, daß Glykol und Glycerin, die infolge Verunreinigung mit mikroskopisch kleinen Kohleteilchen bräunlich gefärbt waren, durch Dest. nicht heller wurden und auch nicht durch mehrfache Filtration durch Tierkohle, wohl aber wenn man sie mit etwas W. versetzte und dann erst filtrierte. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 10—17; Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 1031—40. Jan. 1908. [Nov. 1907.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 5—14. 15/1. 1908. Lüttich. Inst. de Chimie Générale.) LEIMBACH.

A. Crum Brown und **Thomas F. Cowie**, *Vorläufige Mitteilung über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Trichlormethylsulfochlorid.* Beim Zusammengeben der alkoh. Lsgg. von Natriumäthylat und Trichlormethylsulfochlorid entstehen

Äther, NaCl, Na_2CO_3 u. Na_2SO_3; nebenbei entstehen geringe Mengen Äthylkohlensäureester, Orthokohlensäureester und äthylschwefligsaures Natrium. Demnach scheint zuerst der Ester $(C_2H_5O)_3C \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ gebildet zu werden, der durch Natriumäthylat zerlegt wird:

$$(C_2H_5O)_3C \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5 + C_2H_5ONa = (C_2H_5O)_4C + NaSO_2 \cdot OC_2H_5;$$

durch überschüssiges Natriumäthylat werden dann der Kohlensäureester und das äthylschwefligsaure Natrium zum großen Teil in Äther und die entsprechenden Na-Salze übergeführt. (Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh **27**. 369—70. 8/11. [8/7.*] 1907. Sep.) FRANZ.

A. Reychler, *Über ein Verfahren zur Darstellung von Estern.* Als Katalysatoren bei der Darst. von Estern lassen sich statt $ZnCl_2$ u. H_2SO_4 auch *Sulfosäuren* benutzen. Mit Hilfe von *Campher-sulfosäure als Katalysator* gelang die Darst. folgender Ester aus den entsprechenden Alkoholen und Säureanhydriden: *Geranylacetat* Kp_{23}. 130—132°, *Triacetin* D^{17}_4. 1,1607, *Phenylacetat*. Kp. 195—197°, *Hydrochinondiacetat* F. 118—121°, *Triacetylgallussäure*. F. 169—170°, *Aspirin* B. bei 150°, F. 136—137°, *Gaultherylacetat*, $C_6H_4(OCOCH_3)CO_2CH_3$, B. bei Siedetemperatur, F. 49,5°, l. in Lg. *Geranylbutyrat*. B. bei 50°, Kp_{15}. 151—153°, D^{17}_4. 0,9008, *Tributyrin* B. bei anfangs 65°, später 150° aus Glycrin und Buttersäureanhydrid, Kp_{15}. 195—196°, D^{17}_4. 1,0330, *Geranylbenzoat*. B. bei 40°, schwach gelbliches Öl, *Phenylbenzoat*. B. bei 180—190°, F. 68°, *Gaultherylbenzoat*, $C_6H_4(OCOC_6H_5)CO_2CH_3$, B. bei 180—200°. Rhombische Prismen, F. 84,5°. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 428—34. Dez. [26/10.] 1907. Sep. v. Vf.) LEIMBACH.

J. Lewkowitsch, *Verwandlung von optisch-inaktivem Triolein in ein optisch-aktives Glycerid und eine optisch-aktive Säure.* Zu den von C. NEUBERG und E. ROSENBERG (S. 515) veröffentlichten Verss. bemerkt Vf., der Grund für das Auftreten einer optisch-aktiven Substanz in den Unterss. dieser Forscher liege darin, daß eine optisch-aktive Substanz, die „Lipase" (mit beträchtlicher Menge Ricinusöl), in das Experiment eingeführt wurde. (Chem.-Ztg. **32**. 54—55. 15/1. London.) ROna.

A. Wahl, *Über den Dioximinobernsteinsäureäthylester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. II. 597.) Nachzutragen ist folgendes. *Hydrat des Dioxobernsteinsäureäthylesters*, $C_8H_{10}O_5 \cdot H_2O$, F. 133° (Hg-Bad). — *Oximinoisoxazoloncarbonsäureäthylester*, $C_6H_6O_5N_2$ = NOH:$\overline{C \cdot CO \cdot O \cdot N : C}$·$COOC_2H_5$, F. 166 bis 167° unter Zers. (Hg-Bad). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 22—27. 5/1. Lille. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

A. Wahl, *Über die Dioximinobernsteinsäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 36.) Nachzutragen ist folgendes. Bei den Verss. zur Darst. von Dioximinobernsteinsäure nach den Angaben von SÖDERBAUM erhielt Vf. aus Hydroxylaminchlorhydrat u. dem auch zur Darst. des Dioxobernsteinsäureesters benutzten dioxyweinsauren Na nur *Isonitrosocyanessigsäure*, bei der Verseifung des *Dioximinobernsteinsäureäthylesters* (s. vorsteh. Ref.) mittels wss. Kalilauge neben flüssigen Prodd. nur geringe Mengen von *Oximinoisoxazoloncarbonsäureäthylester*, NOH:$\overline{C \cdot CO \cdot O \cdot N : C}$·$COOC_2H_5$, F. 167—168° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 31—35. 5/1.) DÜSTERBEHN.

A. Wahl, *Isomerie des Dioximinobernsteinsäureäthylesters.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 35—39. 5/1. — C. **1907**. II. 36.) DÜSTERBEHN.

A. Wahl, *Einwirkung von Salpetersäure auf den Dioximinobernsteinsäureäthylester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. II. 597.) Nachzutragen ist folgendes. Das durch Einw. von NH_3 auf den Glyoximperoxyddicarbonsäureäthylester entstehende *Amid* $(CONH)_n$ besitzt nach den von NICOLAS ausgeführten Molekulargewichtsbestst. durch Siedepunkterhöhung in Eg.-Lsg. u. nach den vom Verfasser ermittelten Ausbeuten wahrscheinlich die Formel $(CONH)_3$ = $\overbrace{CH:N\cdot O\cdot O\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2}$. (Bull. Soc. Chim. der France [4] **3**. 27—31. 5/1. Lille. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

H. Kiliani, *Über Saccharinsäuren.* Nach der NEFschen Theorie der Saccharinbildung müßte der Fruchtzucker ein geeignetes Material für die Gewinnung von *Isosaccharin* sein (vergl. S. 940). Der Vers. hat das Gegenteil ergeben; immerhin entsteht eine geringe Menge dieser Verb. — 1 Teil Lävulose wurde mit 9 Tln. W. und 0,2 Tln. CaO 14 Tage stehen gelassen und die mit Oxalsäure neutralisierte und filtrierte Lsg. eingedampft. Da sich aus dem hierbei erhaltenen Sirup kein Ca-Isosaccharat ausschied, wurde das gesamte Ca mit Oxalsäure gefällt, die Lsg. eingedampft, das auskrystallisierte PELIGOTsche Saccharin abfiltriert, und die sirupöse Mutterlauge in W. gelöst. In dieser Lsg. konnten nach der l. c. beschriebenen Methode weder Meta- noch Parasaccharin nachgewiesen werden. Dagegen wurde aus ihr mit Chinin. anhydric. im sd. W. u. Eindampfen der Chininsalzlsg. das *Chininsalz des Isosaccharins* (F. 192°) erhalten; das aus dem Salz isolierte Lacton zeigte die bekannten Eigenschaften des Isosaccharins. Es gaben 36 g Fructose 1,89 g isosaccharinsaures Chinin = 1,75% Isosaccharin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 469—70. 22/2. [30/1.] Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

James Colquhoun Irvine und **Agnes Marion Moodie**, *Derivate der Tetramethylglucose.* Während Oxim und Anilid des Traubenzuckers immerhin noch als Derivate eines Oxyaldehyds aufgefaßt werden können, leiten sich die entsprechenden Derivate der Tetramethylglucose zweifellos von der α- oder β-Form mit γ-oxydischer Bindung ab. Da aber die alkylierten Verbb. den nichtalkylierten einschließlich des optischen Drehungsvermögens sehr ähnlich sind, so können die in dieser Unters. erhaltenen Resultate in gewissem Maße als Beweis für eine analoge Konstitution der Derivate des nichtalkylierten Zuckers angesehen werden. — *Tetramethylglucoseoxim*, $C_6H_9O_5N(OCH_3)_4$, entsteht bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von 10 g Tetramethylglucose mit etwas mehr als 1 Mol. NH_2OH in 200 ccm Methylalkohol; Nadeln aus PAe. + Ä., F. 61—68°, ll. in W. und organischen Mitteln außer PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ = +27,8° (p = 5 in W.) ohne Mutarotation; reduziert FEHLINGsche Lsg. erst beim Kochen; zerfällt bei der Hydrolyse mit verd. HCl in Tetramethylglucose und NH_2OH. Bei der Einw. von 5 Mol. Silberoxyd auf eine Lsg. von 1 Mol. Tetramethylglucoseoxim in 10 Mol. Methyljodid tritt eine lebhafte Rk. ein, die durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird; dem Prod. entzieht Ä. den entstandenen *Tetramethylglucoseoximmethyläther*, $C_{11}H_{23}O_5N$, farblose Fl., Kp_{10}. 144—146°; $[\alpha]_D^{20}$ = +39,8° (p = 5 in Methylalkohol) ohne Mutarotation; ll. in allen Mitteln; reduziert FEHLINGsche Lsg. erst nach langem Kochen. Die Hydrolyse in 5%ig. HCl verläuft nur sehr langsam unter Entw. von Cyanwasserstoff; man erhält hierbei eine fast quantitative Ausbeute an Tetramethylglucose; ähnlich wie beim Oxim selbst sinkt die Rotation während der ersten Zeit der Hydrolyse, was auf die Anwesenheit von α- und β-Form hinweist. Der Eintritt nur einer CH_3-Gruppe in das Oxim und die Rückbildung der Tetramethylglucose aus dem Methyläther beweisen für das Oxim die Konstitution:

$CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot CH \cdot NH \cdot OH$ (O)

Tetramethylglucoseanilid, $C_{16}H_{25}O_5N$, erhält man bei 4-stdg. Kochen gleicher Mengen Tetramethylglucose und Anilin in absol. A.; man dampft den A. unter vermindertem Druck ab, streicht auf Ton, wäscht mit k. W.; Nadeln aus Ä., F. 135°, ll. in organischen Mitteln, unl. in W.; $[\alpha]_D^{20} = +229{,}5°$ ($p = 3$ in Aceton) ohne Mutarotation; wird beim langen Kochen mit W. vers.; die Hydrolyse mit 10%ig. HCl liefert die Komponenten bei beständiger Abnahme der Rotation. Da sich das Anilid mit CH_3J u. Ag_2O nicht methylieren läßt, muß es folgende Formel haben:

$CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (O)

Sehr wahrscheinlich erhält man aber das Hydrazon der Tetramethylglucose (Journ. Chem. Soc. London **83**. 1021; C. **1903**. II. 659) als Derivat eines wahren Aldehyds, denn nach dem Methylieren erhält man durch Hydrolyse eine nicht krystallisierende Substanz mit ähnlichen Eigenschaften wie die Pentamethylglucose; da aber keine krystallisierten Prodd. erhalten wurden, kann das Ergebnis nicht als sicher angesehen werden.

Tetramethylchlorglucose, $C_{10}H_{19}O_5Cl$, entsteht in nicht ganz reinem Zustande beim Erhitzen einer 10%ig. Lsg. von Tetramethylglucose in Bzl. mit 1 Mol. PCl_5 als farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20}$ = ca. $+154°$ in Methylalkohol; l. in organischen Mitteln; wird beim Erwärmen mit W. in Tetramethylglucose und HCl gespalten; beim Schütteln der Lsg. in Methylalkohol mit Ag_2CO_3 entstehen α- und β-Tetramethylmethylglucosid, welche bei der Hydrolyse Tetramethylglucose geben. Ganz ähnlich verhält sich *Tetramethylbromglucose*, $C_{10}H_{19}O_5Br$, $[\alpha]_D^{20} = +45{,}9°$ in Aceton. — Mit Magnesiummethyljodid reagiert Tetramethylglucose nicht.

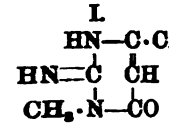
Die *Alkylierung von Oximen* mittels CH_3J u. Ag_2O scheint allgemein anwendbar zu sein. So erhält man aus *Önanthaldoxim* den *Methyläther*, $C_7H_{14}N \cdot O \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp_{18}. 65—66°; Salicylaldoxim nimmt $2CH_3$ auf; aus *Benzoinoxim* entsteht $C_{14}H_{11}N(OCH_3)_2$, farbloses Öl, Kp_{18}. 182—184°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 303—4. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 95—107. Januar. Univ. of St. Andrews. Chem. Research Lab.) FRANZ.

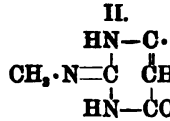
R. Majima, *Über die Kondensation der Alkylguanidine mit Acetessigester etc.* Vf. hat die Kondensation der *Alkylguanidine* mit dem *Acetessigester*, *Acetylaceton* u. *Diäthylmalonsäureäthylester* untersucht. Aus den gewonnenen Resultaten ist zu schließen, daß unter den angewandten Bedingungen die Alkylguanidine mit symm. konstruierten Körper wie Acetylaceton und Malonsäureester nur ein Kondensationsprod., mit unsymm. Substanzen, wie Acetessigester zwei isomere Kondensationsprodd. liefern.

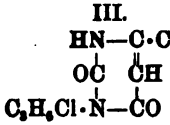
Durch Kondensation von Methylguanidincarbonat mit Acetessigester (verd. mit absol. A.) durch 3-stdg. Erhitzen auf 105—110° entstehen zwei als α- und β- unterschiedene isomere Methylderivate des Methyliminouracils. — *α-Dimethyliminouracil* (*3,6-Dimethyl-4-oxo-2-iminotetrahydropyrimidin*), $C_6H_9ON_3$ (I.), aus h. W. Nadeln, F. 312°; fast unl. in A., Chlf., Bzl. u. Ä., l. in Sä., daraus durch Ammoniak fällbar, l. in starkem Alkali. Ausbeute ca. 50% der Theorie; identisch mit dem von JAEGER (LIEBIGs Ann. **262**. 365; C. **91**. I. 787) durch Methylierung des Iminomethyluracils gewonnenen Körpers; *Salzsäuresalz*, $C_6H_9ON_3,HCl + H_2O$, Prismen, F. 265°, enthält 1 Mol. Krystallwasser; *Platindoppelsalz*, $(C_6N_3ON_3)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangerote, rhombische Krystalle, F. 207°, enthält 2 Mol. Krystallwasser. Durch 3-stdg. Erhitzen von α-Dimethyliminouracil mit konz. HCl (D. 1,19) im Rohr auf 170—180° wurde das früher von BEHREND (LIEBIGs Ann. **333**. 160;

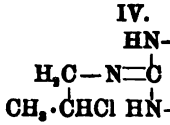
C. 1902. II. 889) dargestellte *1,4-Dimethyluracil*, $C_6H_8O_2N_2$, F. 262°, erhalten und dadurch die Konstitution des *α*-Körpers festgestellt. — Aus der alkoh. Mutterlauge des *α*-Körpers wurde das *β-Dimethyliminouracil* (*2-Methylimino-6-methyl-4-oxotetrahydropyrimidin*) $C_6H_9ON_3$ (II.) erhalten; aus wenig W. Blättchen, F. 202°, Ausbeute ca. gleich der des *α*-Körpers; es ist leichter l. in h. W. u. A., verhält sich aber gegen SS. und Basen wie dieser. Salzsäuresalz, $C_6H_9ON_3,HCl + {}^1/_2H_2O$, F. 253°, krystallisiert mit ½ Mol. Krystallwasser; Platindoppelsalz, $(C_6H_9ON_3)_2H_2PtCl_6$, ohne Krystallwasser; die *β*-Base und ihre Salze neigen dazu, übersättigte Lsgg. zu bilden. Durch 1-stdg. Erhitzen der *β*-Base mit konz. HCl im Rohr auf 220° wurde *Methyluracil*, $C_5H_6O_2N_2$, erhalten und so die Konstitution erkannt. — Eine Wiederholung des Vers. von JAEGER (s. o.) ergab, daß sich dabei nur der *α*-Körper bildet.

Weiter wurde die Kondensation von dem bisher unbekannten Allylguanidin mit Acetessigester untersucht. — Durch 6-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen von Allylaminsulfat u. Cyanamid im Rohr auf 110—120° resultierte *Allylguanidinsulfat*, $(C_4H_9N_3)_2H_2SO_4$, aus 85%ig. A. Krystalle, F. 220—222°, ll. in W.; Pikrat, $C_4H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, rhombische Krystalle, F. 144—145°; Platindoppelsalz, $(C_4H_9N_3)_2H_2PtCl_6$, F. 188° (Zers.). Bei Einw. von HBr oder Br auf Allylguanidin entsteht *Dibrompropylguanidin* (Pikrat, F. 174°) und *Brompropylguanidin* (Pikrat, F. 168°). — Durch 4½-stündigem Erhitzen von Allylguanidincarbonat mit der äquivalenten Menge Acetessigester in absolutem A. auf 130—150° resultierten *α*- und *β*-Allylmethyliminouracil; sie sind weniger leicht als die entsprechenden Methylderivate voneinander zu trennen. — *β-Allylmethyliminouracil* (*2-Allylimino-6-methyl-4-oxytetrahydropyrimidin*) $C_8H_{11}ON_3$ (analog Formel II.) scheidet sich nach 3-tägigem Stehen aus der alkoh. Lsg. aus; aus W. Krystalle, F. 149°. Pikrat, $C_8H_{11}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, lange Prismen, F. 182°. Aus der alkoh. Mutterlauge scheiden sich bei geringem Eindampfen andere Krystalle von *α-Allylmethyliminouracil* (*3-Allyl-6-methyl-2-imino-4-oxotetrahydropyrimidin*) $C_8H_{11}ON_3$ (analog Formel I.) aus; aus W. Krystalle, F. 182°. Ausbeute an diesem Isomeren geringer (ca. ⅙ Teil) als an ersterem. Bei weiterem Abdampfen scheidet sich das Gemisch der Isomeren aus, das sich nicht durch Umkrystallisieren trennen läßt; die Isolierung des letzteren ist deshalb als Pikrat am zweckmäßigsten. — Durch 3-stdg. Erhitzen von *α*-Allylmethyliminouracil mit konz. HCl im Rohr auf 150° wurde *Chlorpropylmethyluracil*, $C_8H_{11}O_2N_2Cl$ (III.) erhalten; aus A. glänzende, dünne Blättchen, F. 208—209°; unl. in W., S. und Ammoniak, l. in starkem Alkali. Der *α*-Körper wurde auch durch Allylierung des Methyliminouracils erhalten, muß also analog den entsprechenden Methylderivaten die angegebene Konstitution besitzen. — Aus dem *β*-Allylmethyliminouracil entstand durch die gleiche Behandlung mit konz. HCl eine andere isomere Verb., die Vf. als *γ-Körper* (V.) bezeichnet; sie wurde zuerst als Pikrat $C_8H_{11}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 200—201° isoliert; die freie Base $C_8H_{11}ON_3$ (V.) wurde durch Behandlung des aus A. umkrystallisierten Salzsäuresalzes (sll. in W.) mit alkoh. Kali, zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig W. und Fällung aus der alkoh. Lsg. mit Ä. erhalten; rhombische Krystalle, F. 184—185°. Beim 6-stdg. Erhitzen des *β*-Körpers mit konz. HCl im Rohr auf 100° entsteht das *Chlorpropylmethyliminouracil*, $C_8H_{13}ON_3Cl + H_2O$ (IV.), aus A. mit W. gefällt, an der Luft

I. 

II. 

III. 

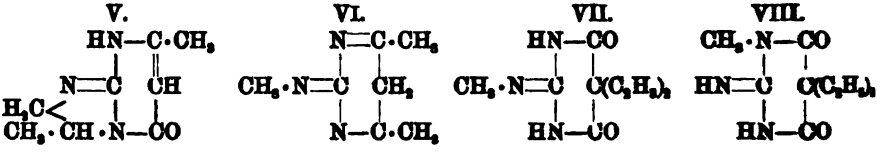
IV. 

getrocknet, dünne Blättchen, F. 90°, enthält 1 Mol. Krystallwasser; beim weiteren

Erhitzen mit kons. HCl auf höhere Temperatur liefert es glatt, auch bei 1 stdg. Erhitzen mit der berechneten Menge alkoh. KOH in schlechterer Ausbeute den γ-Körper. Es ist also als ein Zwischenprod. anzusehen und für den γ-Körper wird die heterocyclische Struktur V. wahrscheinlich.

Bei der Kondensation von Acetylaceton mit Methylguanidincarbonat (dieser und die folgenden Verss. sind zusammen mit Kobayashi ausgeführt) durch Kochen in einer Lsg. von absol. A. resultierte *Acetylacetonmethylguanidin* (*2-Methylimino-4,6-dimethyldihydropyrimidin*) $C_7H_{11}N_3$ (VI.), aus PAe. lange Prismen, F. 98°, sie riechen eigentümlich, sind sublimierbar und sehr beständig gegen kons. Kalilauge; die Entstehung eines Isomeren wurde nicht bemerkt. Die Konstitution wurde dadurch erwiesen, daß der Körper durch 6 stdg. Erhitzen mit kons. HCl auf 160° glatt *Acetylacetonharnstoff* (*4,6-Dimethyl-2-oxodihydropyrimidin*) $C_6H_8N_2O$, bildet und gegen salpetrige S. beständig ist. Beim Erhitzen des Acetylacetonguanidins mit CH_3J bildet sich sein Jodhydrat; beim Behandeln von Acetylacetonguanidin in Eg.-Lsg. unter Kühlung mit Salpetrigsäuredampf bildet sich das Salpetersäuresalz des Acetylacetonharnstoffs, $C_6H_8ON_2 \cdot HNO_3$, bei ungenügender Kühlung, oder, wenn das Salpetrigsäuregas zu lange hindurchgeleitet wurde, veränderte sich das Harnstoffderivat weiter. Als erstes Umwandlungsprod. entsteht ein Nitroso- oder Isonitrosoderivat des Acetylacetonharnstoffs.

Durch Kondensation von Diäthylmalonsäureäthylester mit freiem Methylguanidin in absol. alkoh. Lsg. durch 6-stdg. Erhitzen in Ggw. von Natriumäthylat auf 100—110° wurde *C-Diäthylmalonylmethylguanidin* (*2-Methylimino-5,5-diäthyl-4,6-dioxohexahydropyrimidin*) $C_9H_{15}O_2N_3$ (VII.) erhalten; aus h. W. rhombische Blättchen, F. 233—234°; l. in A. und Chlf., unl. in Ä., leicht vers. durch Kochen mit kons. Alkali. Ausbeute nur ca. 50%, da der Ester teils unverändert bleibt, teils vor der Rk. verseift wird. Ein Isomeres konnte nicht isoliert werden. Pikrat, F. 190—191°. Durch 1-stdg. Erhitzen mit kons. HCl auf 160° entstand *C-Diäthylbarbitursäure* (*Veronal*) (F. 186—187°) (vgl. Fischer u. Dilthey, Liebigs Ann. 335. 334; C. 1904. II. 1380), wodurch die Konstitution bewiesen ist. — Bei der Methylierung von *C-Diäthylmalonylguanidin* (l. c.) in alkal. Lsg. mit Jodmethyl wurde *5,5-Diäthyl-1-methyl-2-imino-4,6-dioxohexahydropyrimidin*, $C_9H_{15}O_2N_3$ (VIII.) erhalten;



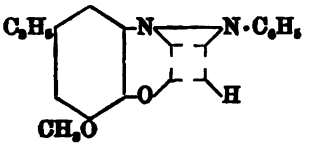
aus W. Krystalle, F. 187°. Durch 1-stdg. Erhitzen mit kons. HCl im Rohr auf 150° wird es in *Methylveronal* (F. 152—153°) übergeführt, wodurch die Konstitution bewiesen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 176—86. 8/2. [11/1.] Tokio, Chem. Inst. d. Univ.) Busch.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme organischer Fluorverbindungen.* (*2. Mitteilung.*) In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1906. 557; C. 1906. II. 1567) hat Vf. die Verbrennungswärme folgender Fluorverbb. bestimmt: *Fluorbenzol*, C_6H_5F, B. durch Zers. des Diazobenzolsulfats mit einem großen Überschuß kons. HF. I. Verbrennungswärme 746,84 cal., II. Bildungswärme 7,26 cal. — *p-Fluortoluol*, C_7H_7F, B. analog I. 902,72 cal. II. 14,48 cal. — *o-Fluortoluol*, C_7H_7F, B. analog I. 902,47 cal., II. 14,73. — *Fluorpseudocumol*, $C_9H_{11}F$, I. 1207,49 cal., II. 36,51 cal. — *o-Fluorbenzoesäure*, (2)F-$C_6H_4 \cdot CO_2H$(1) B. durch Oxydation des o-Fluortoluols. I. 739,92 cal., II. 108,38.

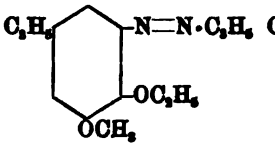
m-Fluorbenzoesäure (3)$F \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H(1)$. B. durch Zersetzen des Diazopiperidids der m-Aminobenzoesäure mittels HF nach WALLACH. I. 737,36 cal., II. 111 cal. *p-Fluorbenzoesäure*, (4)$F \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H(1)$ Bildung durch Oxydation des p-Fluortoluols. I. 739,3 cal., II. 108,87 cal. Vf. vergleicht die Verbrennungswärmen der F-Verbb. untereinander und ihre Bildungswärmen mit den Bildungswärmen der entsprechenden H-Verbb., C_6H_6, C_7H_8 u. $C_6H_5 \cdot COOH$. — Für *Pseudocumol* hat Vf. selbst bestimmt: Verbrennungswärme = 1246,5 cal., in sehr naher Übereinstimmung mit einem von STOHMANN hierfür berechneten Werte; Bildungswärme 16,24 cal. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 941—55. 9/11*. [1/10. 1907.] Gent. Lab. de chimie générale de Univ.) LEIMBACH.

K. Auwers, *Über die sogenannte „Mesohydrie"*. Der von ODDO (Gaz. chim. ital. **36**. II. 1; C. **1906**. II. 1811) eingeführte Begriff der *„Mesohydrie"* beruht im wesentlichen auf der Annahme, daß die Valenz eines Wasserstoffatoms zwischen zwei verschiedenen Atomen anderer Elemente geteilt sein soll, woraus sich in erster Linie die Existenz mehrerer Reihen verschieden konstituierter Abkömmlinge derselben Grundsubstanz ableiten läßt. Die experimentelle Grundlage hierfür bildeten Unterss. von ODDO u. PUXEDDU (Gaz. chim. ital. **35**. I. 55; C. **1905**. I. 1238 u. l. c.) aus denen folgende Schlüsse gezogen wurden: 1. Die freien Azoverbb. des Eugenols sind weder Phenole, noch Chinonhydrazone. 2. Ihre Äther sind Derivate echter Oxyazokörper. 3. In ihren Acylderivaten ist der Säurerest nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden, doch sind die Körper keine acylierten Chinonhydrazone. Um dies zu erklären, schrieben die Autoren dem *Benzolazoeugenol* die „mesohydrische" Formel I. zu, aus der bei der Äthylierung die Verb. II., bei der Acetylierung die Verb. III. entstehen soll. Da diese Anschauungen zum Teil in Wider-

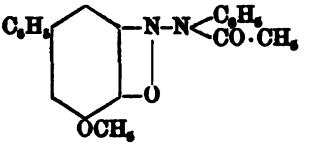
I.



II.



III.



spruch standen mit den Forschungsergebnissen des Vfs., hat dieser die Angaben der italienischen Autoren nachgeprüft u. ist dabei zu wesentlich anderen Resultaten gekommen.

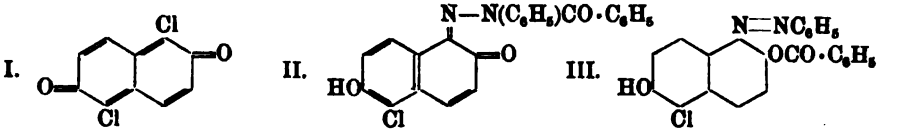
Entscheidend ist die Frage nach der Konstitution der Acetylderivate, ob man ihnen analoge oder andersartige Konstitution zuzuschreiben hat, als den O-Äthern, deren Konstitution aufgeklärt ist. Die genannten Autoren führen gegen die nächstliegende Auffassung der Körper als O-Ester ihre relative Beständigkeit gegen Natronlauge u. ihre Spaltung mit Phenylhydrazin an. Letzterer Grund hat keine Beweiskraft, weil Phenolester von Phenylhydrazin leicht verseift werden u. daher die Spaltungsprodd. der freien Oxyazokörper liefern müssen und bezüglich der experimentellen Grundlagen des ersten Arguments haben sich die genannten Forscher geirrt, indem die Äther selbst bei einstündigem Kochen mit $^1/_2$%iger Natronlauge nicht wesentlich angegriffen werden, während die Acetate vollständige Verseifung erleiden. Äther u. Ester verhalten sich also normal. Ein sicherer Beweis für die Konstitution der Acetylverb. als O-Ester wurde durch die reduktive Spaltung erbracht. Damit fällt der Hauptgrund für die Annahme einer „Mesohydrie" für die genannten Körper. Aber auch für andere Fälle hält Vf. den Begriff der Mesohydrie für unhaltbar. Hierüber muß im Original nachgelesen werden.

Experimenteller Teil. Die Darst. der Azokörper erfolgte im allgemeinen

nach den Vorschriften von ODDO und PUXEDDU, nur in wesentlich stärkerer Verdünnung. Die Acetylderivate wurden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 120—130° erhalten; die Äthylderivate nach den Angaben der italienischen Forscher. Die hydrierten Acetate wurden durch Reduktion kleiner Mengen in A. oder Ä. mit Zinkstaub und Eg. dargestellt und sofort nach eingetretener Entfärbung aus der filtrierten Lösung mit Wasser ausgespritzt. Sie sind im allgemeinen wenig haltbar u. schlecht umzukrystallisieren. Die Schmelzpunkte für diese Verbindungen sind nicht ganz zuverlässig. — *Äthyläther des Benzolasoeugenols* liefert nach dem Kochen mit $^1/_2$%iger Natronlauge bei der reduktiven Spaltung Aminoeugenoläthyläther, aber kein freies Aminoeugenol, war also von der siedenden Lauge nicht merklich angegriffen worden. — *O-Acetat des Benzolhydrazoeugenols*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Durch Reduktion des Acetats (F. 70—73°) in Ä. Gelblichweiße Nadeln aus Lg. F. bis 97°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Lg. Wird durch reduktive Spaltung in 20 Min. zers. und liefert hauptsächlich Acetanilid. — *Äthyläther des p-Toluolazoeugenols*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, F. 55°. Wird im Gegensatz zum Acetat nicht durch Kochen mit $^1/_2$%iger Natronlauge zers. — *O-Acetat des p-Toluolhydrazoeugenols*. Bräunliche Nädelchen. F. 109—110°; wl. in Lg. und PAe.; sonst ll., unl. in Natronlauge. Liefert bei der Spaltung hauptsächlich Acet-p-toluidid. — *O-Acetat des p-Chlorbenzolhydrazoeugenols*, $C_{18}H_{19}O_2N_2Cl$. Wird aus dem entsprechenden Azokörper erhalten. Ist ziemlich beständig. Weiße Nädelchen aus Bzl. + PAe. F. 152—154°, zuweilen 147°; unl. in Alkali. Liefert bei der Spaltung hauptsächlich Chloracetanilid. — *Äthyläther des p-Brombenzolazoeugenols*, $C_{19}H_{21}O_2N_2Br$. Hellrote Nädelchen aus A. F. 64° scharf; ll. in Ä., Bzl., Eg. und PAe., all. in A. Bleibt bei einstündigem Kochen mit $^1/_2$%iger Lauge unverändert. Das entsprechende Acetat wird sofort verseift. — *Äthyläther des o-Toluolazoeugenols*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$. Durch 10-stündiges Kochen von o-Toluolazoeugenol mit Natriumäthylat und überschüssigem Jodäthyl. Rotes Öl. Liefert bei der reduktiven Spaltung nur Aminoeugenoläthyläther, aber kein freies Aminoeugenol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 403—15. 8/2. [4/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers u. F. Eisenlohr, *Notiz über einige Oxyazoverbindungen*. In demnächst erscheinenden Arbeiten soll nachgewiesen werden, daß nicht nur die Äther, sondern auch die Ester der o- u. p-Oxyazokörper und diese selbst Phenolderivate sind. Dem widerspricht eine Literaturangabe von MÖHLAU u. KEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2858; C. **1900**. II. 1104) nach der die durch Kondensation von Benzolazo-α-naphthol mit Tetramethyldiaminobenzhydrol entstehende Verb. die Konstitution $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{=}C_{10}H_5(=O) \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ haben soll. Die genannten Forscher schließen aus ihren Beobachtungen, daß die p-Oxyazoverbb. und ihre Ester chinoide Verbb. seien. Der einzige zwingende Grund hierfür war die Beobachtung, daß das Acetat der Verb. bei der reduktiven Spaltung das Aminonaphtholderivat $NH_2 \cdot C_{10}H_5(OH)CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ und Acetanilid, aber kein Anilin liefert. Dies wird jedoch in vorliegender Arbeit als irrtümlich nachgewiesen. Es entsteht bei der Spaltung kein Acetanilid, wohl aber Anilin und ein Körper, der mit vorstehendem Aminonaphtholderivat nicht identisch ist u. vermutlich ein Acetat desselben darstellt. WILLSTÄTTER u. PARNAS vertraten kürzlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3971; C. **1907**. II. 2056) die Ansicht, daß von den o-Oxyazokörpern ein Teil zu den Phenolen, ein anderer dagegen zu den Chinonen gehöre. Die genannten Autoren erhielten aus der Verb. I. mit asymm. Benzoylphenylhydrazin einen Körper, den sie als ein *N-Benzoat* von der chinoiden Formel II. ansehen, weil er bei der reduktiven Spaltung Benzanilid liefert. Dieser Schluß ist nach neueren Unterss. nicht mehr berechtigt. Für die weitere Behauptung, daß *β-Benzolazo-α-naphthol* und *α-Benzolazo-β-naphthol* nicht analog konstituiert seien, sondern

ersteres Azokörper, letzteres aber Chinonhydrazon sei, bringen die genannten Autoren keinen Beweis. Die vorliegende Arbeit führt den Nachweis, daß die Derivate des *α-Benzolazo-β-naphthols* und des *β-Benzolazo-α-naphthols* sich bei der reduktiven Spaltung analog verhalten, sowie daß das vorher erwähnte Benzoat (II.) bei der Reduktion Anilin liefert. Die von WILLSTÄTTER gezogenen Schlußfolgerungen sind also haltlos, u. das Benzoat ist offenbar ein Benzoat von der Formel III.



Experimenteller Teil. *Verb.* $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_{10}H_5(OCOCH_3)CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (MÖHLAU, KEGEL, l. c.). MICHLERs Hydrol wird in alkoh. Lsg. mit Benzolazo-α-naphthol kondensiert und das Prod. mit Essigsäureanhydrid gekocht. Bräunlichgelbe Krystalle aus A., F. 127—128° (zuweilen bei 123° Zers.). Die Verb. liefert bei der Spaltung mit Eg. und Zinkstaub Anilin, aber kein Acetanilid u. daneben einen Körper, der nicht mit dem p-Aminonaphtholtetramethyldiaminodiphenylmethan identisch war, sonst aber nicht näher untersucht wurde. — *Benzoyl-β-benzolazo-α-naphthol* (IV.). Liefert beim Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub Benzanilid und 2-Amino-1-naphthol-N-benzoat, außerdem Anilin u. vermutlich Aminonaphthol. — *Benzoyl-α-benzolazo-β-naphthol* (V.). Liefert bei der Spaltung Benzanilid, Anilin

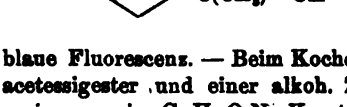
und *1-Amino-2-naphthol-N-benzoat*. Letzteres $C_{17}H_{14}O_2N$ wurde zum Vergleich auch aus dem Dibenzoat durch Kochen mit alkoh. Natronlauge dargestellt. Violette Krystalle aus A. oder Eg., F. 232—233°, wl. *Verb. III.* (WILLSTÄTTER u. PARNAS, l. c.) liefert beim Kochen mit Eg. u. Zinkstaub Anilin u. Benzanilid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 415—22. 8/2. [4/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Phenolsulfosäuren.* (Vgl. ANSCHÜTZ, LIEBIGs Ann. **346**. 286; C. **1906**. II. 331.) Der Vf. wiederholte zunächst die *Reaktion von PCl_5 auf phenol-p-sulfosaures Kalium* (KEKULÉ mit BARBAGLIA und GIBERTINI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**. 875; **6**. 943); es gelang ihm dadurch, daß er die Dest. unter gewöhnlichem Druck vermied und das aus äquimolekularen Mengen entstandene Reaktionsprod. mit trockenem PAe. auskochte, in Gemeinschaft mit OSKAR KNUBLAUCH das erste Reaktionsprod., *p-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid*, $C_6H_4O_4Cl_3SP$ = $C_6H_4(OPOCl_2)^1(SO_2Cl)^4$, zu fassen; farblose, nadelförmige Krystalle; F. 87—88°, $Kp_{12,5}$. 203°. — In Gemeinschaft mit EUGEN MOLINAEUS hat Vf. *2,6-dibromphenol-p-sulfosaures* oder *3,5-dibrombenzol-p-oxysulfosaures Kalium* mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5 auf dem Wasserbad erwärmt. Sie beobachteten dabei Auftreten von etwas Bromdampf und Entw. der fast für 1 Mol. berechneten Menge HCl und erhielten die *Verb.* $C_6H_2O_4Cl_3Br_2SP$ = $C_6H_2(SO_2Cl)^1(Br)^2(OPOCl_2)^4(Br)^5$; weiße, krystallinische, hygroskopische Krusten (aus CCl_4); F. 76—78°. — Die Voraussetzung von ZINCKE und GLAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3042; C. **1907**. II. 808), daß die beiden o-ständigen Br-Atome das Phenol-OH vor der Einw. des PCl_5 schützen, ist also nicht zutreffend, vielmehr setzt sich das zunächst entstehende $OPCl_3$ unter HCl-Entw. mit dem Phenol-OH um. Durch Behandeln mit Eis und Waschen haben

ZINCKE und GLAHN den Phosphoroxychloridrest zersetzt, als Phosphorsäure herausgenommen und so das freie Phenol-p-sulfosäurechlorid gewonnen. (LIEBIGs Ann. **358**. 92—97. 6/12. [7/10.] 1907. Chem. Inst. der Univ. Bonn.) BLOCH.

Carl Bülow u. **Theodor Sprösser**, *Das Benzyläthyl-m-aminophenol und seine Kondensation mit 1,3-Ketocarbonsäureestern zu Cumarinabkömmlingen.* Zur Reindarst. des technischen, nach dem DRP. 59996 gewonnenen *Benzyläthyl-m-aminophenols*, $C_6H_4(OH)\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, geben die Vff. zwei Vorschriften. Nach der ersten kocht man das Rohprod. mit Lg. (Kp. 35—70°) aus und läßt das Phenol aus der filtrierten Lsg. auskrystallisieren. Zweckmäßiger, aber umständlicher ist das zweite Verf. Hiernach wird das Rohprod. mit h. verd. NaOH ausgelaugt, aus der kolierten Lsg. durch NaCl das Na-Salz des Phenols ausgesalzen, dieses in h. verd. HCl gelöst, die Lsg. filtriert, und dies so oft wiederholt, als sich Öltropfen abscheiden. Das aus dem HCl-Salz durch Na-Acetat in wss. Lsg. regenerierte Phenol wird vollends über das salzsaure Salz gereinigt. Bezüglich der Einzelheiten dieses Verf. muß auf das Original verwiesen werden. Das reine Phenol wird in Nadeln vom F. 68° erhalten, wird zweckmäßig aus Bzl. + Lg. (Kp. 35—70°) oder CS_2 + Lg. umkrystallisiert; all. außer in Lg.; l. in sd. W.; färbt sich in feuchtem Zustande am Licht und an der Luft bläulich-violett. Die wss. Lsg. färbt sich beim Kochen mit $FeCl_3$ braunrot. Es wird aus seinen Lsgg. in NaOH oder NH_3 durch CO_2 gefällt. Es reduziert in der Wärme ammoniakal. Ag-Lsg. — $C_{15}H_{17}ON\cdot HCl + H_2O$. Krystalle aus 10% HCl; F. 91°; all. unter partieller Dissociation in W., A. u. Eg.; unl. in Bzl., CS_2, Lg., schmeckt bitter und färbt sich beim Aufbewahren blaßrosa. — $C_{15}H_{16}ON\cdot Na + 2H_2O$ (?); Blättchen, F. 120°, ll. in W., wird durch W. teilweise hydrolytisch gespalten; färbt sich in feuchtem Zustande dunkel und verharzt teilweise. — $(C_{15}H_{17}ON)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Goldgelbe Krystalle, verliert bei 110 bis 120° sein Krystallwasser und hellt dabei seine Farbe auf. — Das Phenol wird in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$ zu Benzoesäure oxydiert. — Beim Kochen des Phenols mit C_2H_5J, absol. A. und NaOH entsteht der *Benzyläthyl-m-aminophenoläthyläther*, $C_{15}H_{16}N\cdot O\cdot C_2H_5$; gelbe Fl., Kp_{21}. 250°; meist ll., l. in SS., unl. in Alkalilaugen; färbt sich bei längerem Stehen an der Luft dunkel.

Bei der Kondensation des Benzyläthylaminophenols mit 1,3-Ketosäureestern entstehen basische Cumarine (vgl. v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 277; C. **97**. I. 473). — Beim Kochen des Phenols mit Acetessigester, absol. A. u. $ZnCl_2$ wird das *4-Methyl-7-benzyläthylaminocumarin* (s. die nebenstehende Formel) erhalten; rhombische Blättchen aus A. durch W., F. 88°; swl. in W. und verd. Ätzalkalien; l. in Ä., Bzl., Chlf., Eg., Lg., CS_2 und A. Die alkoh. Lsg. zeigt eine blaue Fluorescenz. — Beim Kochen einer absol.-alkoh. Lsg. des Phenols mit Methylacetessigester und einer alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. entsteht das *3,4-Dimethyl-7-benzyläthylaminocumarin*, $C_{20}H_{21}O_2N$; Krystalle aus A., F. 116,5°; unl. in W. u. verd. Alkalilaugen; l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; seine sehr verd. Lsgg. zeigen eine blaue Fluorescenz. — Kocht man das Aminophenol mit Acetondicarbonsäureester und alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. und filtriert das Reaktionsprod. in W., so erhält man eine harzige M., die nach dem Kochen mit wss. KOH an Ä. das oben beschriebene *4-Methyl-7-benzyläthylaminocumarin* abgibt. Dieselbe Verb. wird erhalten, wenn man das durch Fällen mit W. erhaltene Prod. mit Ä. aussieht und den Rückstand der ätherischen Lsg. destilliert, wobei unter CO_2-Entw. ein gelbes Öl vom Kp_{22}. 235° übergeht, aus dem durch Lösen in Äther das Cumarin gewonnen wird. Aus den ätherischen Mutterlaugen scheidet sich beim Einengen und fraktionierten Krystallisieren eine Verb. in Nadeln vom F. 150,5° ab. Das bei diesen Verss. erwartete 4-Essig-



ester-7-benzyläthylaminocumarin konnte nicht isoliert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 487—97. 22/2. [30/1.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

T. Kumagai u. **R. Wolffenstein**, *Über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf p-Kresol.* Bei der Einw. von Kaliumpersulfat auf p-Kresol in neutraler Lsg. entsteht analog früheren (vgl. MORITZ u. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 432; C. **99**. I. 835 u. KATTWINKEL u. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2423; C. **1901**. II. 541) Arbeiten ein Dioxydibenzyl, über das später berichtet werden soll. In saurer Lsg. dagegen wird dem Kresolmolekül hauptsächlich nur ein O-Atom zugeführt; dabei tritt eine Atomverschiebung der Methylgruppe ein; denn es bildet sich an Stelle des erwarteten 3,4-Dioxytoluols das Homohydrochinon, so daß die Methylgruppe durch die OH-Gruppe aus ihrer ursprünglichen Stellung verdrängt worden ist. Ähnliche Verschiebungen der Alkylgruppe sind früher von BAMBERGER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 246 u. **36**. 2028; C. **95**. I. 645 und **1903**. II. 359) beobachtet worden. In alkal. Lsg. dagegen entsteht nach SCHERING (vergl. DRP. 81068 u. 81298; C. **95**. II. 70 u. 272) das 3,4-Dioxytoluol. Bei der Einw. von Kaliumpersulfat auf m- u. o-Kresol in saurer Lsg. resultierten hochmolekulare, phenolartige, nicht krystallisierende Körper; die Entstehung von Hydrotoluchinon konnte hier nicht nachgewiesen werden.

Homohydrochinon, $C_7H_8O_2$, $C_6H_3(CH_3)^1(OH)^2(OH)^5$. B. aus p-Kresol (aus reinstem p-Toluidin dargestellt) und Kaliumpersulfat in verd. H_2SO_4 bei 70—80°. Es geht bei 10 mm Druck zwischen 180—220° über (22 g aus 145 g p-Kresol), erstarrt krystallinisch in der Kälte; aus Bzl. Krystalle, F. 124—125°; ll. in k. W., wodurch es von dem etwas mitentstehenden, wl. Dioxydibenzyl getrennt werden kann; ll. in A. und Ä., l. in Bzl. und Lg., von Alkali und Alkalicarbonaten wird es glatt aufgenommen; aus solchen Lsgg. ist es, wenn sie konz. sind, durch SS. wieder fällbar, die wss. Lsg. reduziert schon in der Kälte FEHLINGsche Lsg. und neutrale, bezw. ammoniakalische Ag-Lsgg. — *Acetylprodukt* $C_{11}H_{12}O_4$, aus Eg. feine Nadeln, F. 49°; ll. in A. und Ä., wl. in Bzl. — Durch Einw. von Schwefelsäure und Natriumdichromat unter starker Kühlung auf die kons. wss. Lsg. des Dioxytoluols entsteht das zugehörige *Chinon* $C_7H_6O_2$, gelbe Krystalle, F. 66°; ll. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 297—300. 8/2. [23/1.] Charlottenburg. Organ. Lab. der K. Techn. Hochschule.) BUSCH.

J. J. Blanksma, *Über die intramolekulare Atomverschiebung bei der Kalischmelze.* Die Bildung von *Resorcin* bei der Kalischmelze von *o- und p-Halogenphenolen*, *Halogen-* und *Oxybensolsulfosäuren* kann ihre Ursache in einer Atomverschiebung vor, während und nach der Substitution haben. Vf. findet im Verfolg einer von LOBRY DE BRUYN angeregten Untersuchung, daß Brenzcatechin und Hydrochinon in der Kalischmelze kein Resorcin liefern und schließt daraus, daß die Atomverschiebung nicht nach der Substitution erfolgt. (Chemisch Weekblad **5**. 93—95. 15/2.) LEIMBACH.

S. Tijmstra, *Über die intramolekulare Atomverschiebung bei der Kalischmelze.* Im Anschluß an eine Arbeit BLANKSMAs über denselben Gegenstand (s. voransteh. Ref.) hat Vf. das Verhalten von *Chlor-* und *Bromphenolen gegenüber Kali*, *Chlor- und Bromsink*, *Schwefelsäure*, *Kaliumcarbonat und -acetat* untersucht, um festzustellen, ob die Atomverschiebung, die zur B. von *Resorcin aus o- und p-Halogenverbb.* führt, vor oder während der Kalischmelze erfolgt. m-Halogenphenol wurde niemals unter den Prodd. der Kalischmelze der o- u. p-Verbb. gefunden. *m-Chlorphenol* setzt sich in der Kalischmelze nicht schneller als die o- u. p-Verbb. um, u. daß es sich nicht etwa schneller in Resorcin umsetzt, als es gebildet wird, wodurch es sich natürlich dem Nachweis entziehen würde, geht mit Wahrscheinlichkeit dar-

aus hervor, daß es auch bei Anwendung anderer Katalysatoren als KOH nicht gelang, die o- u. p-Halogenphenole nachweisbar in die m-Halogenverb. überzuführen. Verwendete man aber K_2CO_3 statt KOH, so entstand ohne Atomverschiebung die entsprechende Dioxyverb. aus o- u. p-Chlor-(Brom-)phenol. Vf. schließt aus seinen Verss., daß die intramolekulare Atomverschiebung bei der Kalischmelze gleichzeitig mit der Substitution erfolgt. (Chemisch Weekblad 5. 96—101. 15/2. Haarlem.) LEIMBACH.

H. Pauly und **O. K. Richter**, *Über die Kondensation von Benzaldehyd mit cyclischen Acetonbasen.* Bei den Verss., Benzaldehyd mit *Triacetonamin*, sowie mit *Vinyldiacetonamin*, dem niederen Homologen desselben, zu kondensieren, kommt der reaktionshemmende Einfluß angehäufter Methyle in erheblichem Maße zur Wrkg. Die beiden Basen weichen in dieser Hinsicht von dem nahe verwandten Tropinon ab, welches sich leicht mit 2 Mol. Benzaldehyd kondensiert, indem bei keiner von beiden das Auftreten der entsprechenden Di-Verbb. nachweisbar ist, obwohl in ihnen, wie im Tropinon, die Kette $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-$ enthalten ist. Durch Einw. von HCl-Eg. vereinigt sich Vinyldiacetonamin mit einem Mol. Benzaldehyd zur Monobenzalverb., Triacetonamin zu einem aldolartigen Prod. Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Benzaldehydkondensation keine unbedingt zuverlässige Methode zum Nachweis der Gruppierung $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-$ darstellt.

Läßt man Vinyldiacetonamin und Benzaldehyd in mit HCl k. gesättigtem Eg. bei Zimmertemperatur 16 Tage stehen, so erhält man *Benzalvinyldiacetonamin* (I., bezw. II.) als feine, niedrigschm. Nadeln aus verdunstendem Ä. Vom Lösungsmittel befreit, zerfließt das Prod. rasch sirupös; mit H_2SO_4 entsteht Rotfärbung. — $C_{15}H_{19}ON \cdot HCl + H_2O$, durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg.; feine, gelblichweiße Nadeln aus W.; F. 204° unter vorhergehendem Sintern; swl. in W. — Von

I. $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$ II. $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2$

den beiden Formeln I. und II. hat aus sterischen Gründen I. die größere Wahrscheinlichkeit für sich. — Aus einer Lsg. von Triacetonamin und Benzaldehyd in Eg., der mit HCl k. gesättigt wurde, scheiden sich bei 30-tägigem Stehen schneeweiße Nadeln (aus A.) vom F. 174° ab. Die *Verb.* $C_{16}H_{22}ONCl, HCl$ (III.) ist entstanden nach der Gleichung:

$$C_9H_{17}ON, HCl + C_6H_5 \cdot CHO + HCl = C_{16}H_{22}ONCl, HCl + H_2O.$$

Durch NaOH wird die Substanz schon bei einer wenig über Handwärme liegenden Temperatur fast augenblicklich in die Komponenten gespalten; Sodalösung setzt die Base in Freiheit und bewirkt sehr wahrscheinlich einen Aus-

III. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$ IV. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$ $+ \frac{1}{2}H_2O$

tausch von Cl gegen den Wasserrest. — Die dabei entstehende *Verbindung* $C_{16}H_{23}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$ oder $C_{32}H_{44}O_2N_2 + 2H_2O$ (IV., bezw. V.) scheint auch Krystallwasser aufzunehmen und ist als β-Ketol oder als Diketonäther aufzufassen; der hohe F. und die ganze Zahl für Krystallwasser sprechen für letztere Anschauung. Bei kurzem Aufkochen mit A. wird die sehr unbeständige Substanz in Benzaldehyd und Triacetonamin gespalten.

V. $O\left[\begin{matrix}\cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O\right]_2$

Der Körper bildet reinweiße Nädelchen aus Aceton; F. 175°; all. in A. u. Aceton; wl. in Ä.; unl. in W.; verliert bei 105°, noch mehr bei 125°, an Gewicht und be-

ginnt unter Gelbfärbung sich zu zers. — Aus Ä. fällt durch Ä.-HCl ein reinweißes Chlorhydrat, das nach dem Umlösen aus Aceton bei ca. 150° schm., aber wegen des relativ niedrigen F. wohl Prod. einer weiteren Umwandlung sein dürfte. — In Ggw. von wss.-alkoh. NaOH, sowie von Natriummethylat in Ä. scheint Vinyldiacetonamin — frühestens nach einem Zeitraum von 1—3 Wochen — in ihrem Wesen noch unaufgeklärte Kondensationen in untergeordnetem Grade einzugehen; Triacetonamin wird bei Anwendung dieser Mittel stets quantitativ aus den Reaktionsgemischen wieder zurückgewonnen. — Jodmethyl wirkt erst nach vielen Wochen bei Zimmertemperatur auf Triacetonamin in Ä., u. zwar in der Weise, daß es die Base zum größten Teil unter Herausnahme des N-Atoms zerstört. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 464—69. 22/2. [28/1.].) JOST.

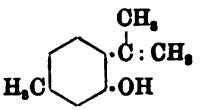
Frédéric Reverdin u. **A. de Luc**, *Nitrierung des Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure.* Im Anschluß an die Vers. von REVERDIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2442; C. **1907**. II. 233) zur Nitrierung der 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure wurde das Verhalten des Methylesters dieser S. in analoger Weise untersucht. — Bei der Einw. von HNO_3 von D. 1,52 auf den Ester in essigsaurer Lsg. bei höchstens 45° oder beim Lösen in HNO_3 von D. 1,4 entsteht der *Methylester der 3,5-Dinitro-4-nitrosomethylaminobenzoesäure*, $C_6H_2(NO_2)_2(N[NO]\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$; gelbe Blättchen aus Bzl. + Lg.; F. 88°; l. in Essigsäure, Bzl. u. w. A., swl. in Lg.; seine alkoh. Lsg. färbt sich mit alkoh. NaOH rotviolett. — Die Nitrosoverb. gibt beim Kochen mit HCl oder verd. H_2SO_4 die *3,5-Dinitro-4-methylaminobenzoesäure*, $C_8H_7O_6N_3$, u. deren *Methylester*, $C_9H_9O_6N_3$; letzterer wird auch beim Kochen der Nitrosoverb. mit Phenol erhalten. Die Dinitrosäure krystallisiert aus verd. A. in gelben, prismatischen Nadeln vom F. 223—224°; wl. in k. Essigsäure und A., reichlicher beim Erwärmen; unl. in Bzl., unl. in Lg.; wl. in sd. W. mit gelber Farbe. — *Methylester*. Orangegelbe Blättchen aus A., F. 123—124°, ll. in Essigsäure u. Bzl., wl. in k. A., unl. in Lg. — Beim Kochen mit Sodalsg. oder bei der Einw. von k. alkoh. NaOH liefert die Nitrosoverb. die bekannte *4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure* vom F. 245°, wodurch ihre Konstitution festgestellt ist.

Wenn man den Methylester der Nitrodimethylaminobenzoesäure mit gleichen Teilen kons. H_2SO_4 und HNO_3 von D. 1,52 bei höchstens 70—75° nitriert oder ihn in HNO_3 von D. 1,52 einträgt und die Temperatur nicht über 20° steigen läßt, so erhält man neben geringen Mengen der 3-Nitro-4-methylaminobenzoesäure den *Methylester der 3,5-Dinitro-4-nitromethylaminobenzoesäure*, $C_6H_2(NO_2)_2(N[NO_2]\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$; fast farblose Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 126°; im allgemeinen weniger l. als die oben beschriebene Nitrosoverb.; gibt mit alkoh. NaOH oder Phenol die gleichen Verbb. wie der Ester vom F. 88°. — Die aus dem Ester durch Kochen mit verd. HCl oder Sodalsg. erhaltene *3,5-Dinitro-4-nitromethylaminobenzoesäure*, $C_8H_6O_8N_4$, krystallisiert aus verd. A. oder Bzl. in gelben Blättchen vom F. 200°; wl. in k. Essigsäure und k. A.; swl. in sd. Bzl., unl. in Lg. — Fügt man zu einer Lsg. des Methylesters der Nitrodimethylaminobenzoesäure bei höchstens 35—40° HNO_3 von D. 1,52, so entsteht der *Methylester der 3-Nitro-4-methylaminobenzoesäure*, $C_6H_3(NO_2)(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$; gelbe, prismatische Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 145°; wl. in der Kälte in Essigsäure, A., Bzl., reichlicher in der Wärme, swl. in Lg.; gibt bei der Verseifung die 3-Nitro-4-methylaminobenzoesäure vom F. ca. 303°, aus der er durch Methylierung wiedererhalten wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 126—33. 5/2.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 501—2. 22/2. [20/1.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 133—45. 15/2. Genf. Univ.-Lab. f. organ. Chem.) SCHMIDT.

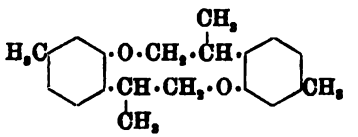
K. Fries und **G. Fickewirth**, *Über o-Vinylphenole.* Während nach ZWENGER (Ann. d. Chem Suppl. **8**. 25) die *o-Cumarsäure* beim Erhitzen über den Zersetzungs-

punkt weitgehend zerlegt wird und im Destillat Phenol liefert, spaltet sie nach den Angaben von KUNZ-KRAUSE (Arch. der Pharm. 236. 561) beim vorsichtigen Erhitzen CO_2 ab, und es hinterbleibt eine glasartige Masse, in der er das o-Vinylphenol vermutet. Nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit ist dieses Prod. ein Polymerisationsprod. des o-Vinylphenols. Indem Vff. die Zers. unter stark vermindertem Druck vornahmen, erhielten sie das monomolekulare Styrolderivat. Aus den entsprechenden Cumarsäuren erhielten sie das 1',4-Dimethyl-2-oxystyrol (I.) und das 1',5-Dimethyl-2-oxystyrol; doch konnte hier die Zers. bei Atmosphärendruck vorgenommen werden. Die in der Seitenkette methylierten o-Vinylphenole haben nicht mehr den scharfen Phenolgeruch der einfachen Verb.; der Geruch erinnert an den des Hydrocumarins. Beim Stehen gehen sie in dimolekulare Polymerisationsprodd., die sich wieder entpolymerisieren lassen, über; da die dimolekularen Verbb. in Alkali unl. sind, muß sich die OH-Gruppe an der Polymerisation beteiligen. Konstitutionsformeln wie II. würden dies sowohl, wie auch die Indifferenz der dimolekularen Oxystyrole gegen Br und die leichte Entpolymerisation erklären, sind aber wenig wahrscheinlich, da nach ihnen die Polymerisation der o-Oxystyrole ein von der der einfachen Styrole verschiedenartiger Vorgang sein würde.

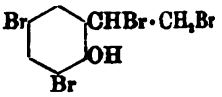
I.



II.



III.



Experimenteller Teil. *o-Vinylphenol* (*o-Oxystyrol*), C_8H_8O. B. durch Dest. von trockener, reiner o-Cumarsäure bei 15 mm u. über 200° in ca. 50% Ausbeute. Im Kolben bleibt eine bräunliche, harzige Masse zurück, die beim Erkalten glashart wird und hauptsächlich aus polymerem o-Vinylphenol besteht. Das einfache o-Vinylphenol sd. unter 15 mm bei 108°; bei der Dest. unter Atmosphärendruck tritt weitgehende Zus. unter B. rot und violett gefärbter Harze ein, es ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende, kräftig phenolartig riechende Fl., die beim Erkalten lange Nadeln, F. 29°, bildet; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; aus der Lsg. in wss. Alkalien wird es durch CO_2 wieder ausgefällt; mit kons. H_2SO_4 bildet es ein hellrotes Harz, das sich im großen Überschuß der S. wieder löst. Nach mehrtägigem Stehen wird das Prod. fl., indem sich eine Lsg. von polymeren o-Vinylphenol in der einfachen Verb. bildet; durch Erwärmen im Wasserbad wird die bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln nur langsam fortschreitende Polymerisation sehr beschleunigt unter B. der glasharten alkaliunl. dimolekularen Verb. $(C_8H_8O)_2$, die sich bei der Dest., auch unter vermindertem Druck, zers. — Der C-Gehalt der einfachen Vinylphenole wurde durchweg etwas zu niedrig gefunden. — Mit Bromessigsäure entsteht in alkal. Lsg. leicht *o-Vinylphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, $C_6H_4(CH:CH_2)(O\cdot CH_2\cdot COOH)$; aus Bzl. flache Stäbchen, F. 137°. — Gibt man in eine Eg.- oder Chlf.-Lsg. des o-Vinylphenols unter Kühlung rasch u. im Überschuß Br zu, so scheidet sich das *α',p-Dibrom-o-vinylphenoldibromid*, $C_8H_8Br_4O$ (III.) aus; aus Benzin derbe Krystallchen, F. 105°. Die Bromverb. zeigt das Verhalten der Pseudobromide; durch Alkali und Soda wird es bereits bei gewöhnlicher Temperatur verändert; schüttelt man sie in einer Lsg. von Ä. oder Bzn. mit wss. Soda, so tritt intensive Gelbfärbung ein; es bildet sich ein Methylenchinon, das rasch weiter in Rk. tritt. Auch mit Eg., Essigsäureanhydrid und A. erleidet das Bromid eine Umwandlung.

4,1'-Dimethyl-2-oxystyrol, $C_{10}H_{12}O$ (I.). B. durch Erhitzen von 4,1'-Dimethyl-

cumarsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 875; C. **1906**. I. 1248) über ihren Zersetzungspunkt; Kp. 217°. Der in Alkalien unl., beim Erkalten zähe werdende Destillationsrückstand ist ein Polymerisationsprod. des Dimethyloxystyrols; es entsteht auch aus dem einfachen Styrolderivat bei längerem Stehen, namentlich in der Wärme, rasch beim Kochen mit wss. HCl. Aus wenig Ä. krystallisiert es unter Aufnahme von 1 Mol. Ä. in derben Krystallen, die beim Liegen an der Luft oder im Vakuumexsiccator den Krystalläther verlieren unter Hinterlassung des reinen dimolekularen *4,1¹-Dimethyl-2-oxystyrols*, $(C_{10}H_{12}O)_2$; weißes Pulver, das zwischen 72—74° zu einer beim Erkalten zähe werdenden Fl. schm., die mit Ä. wieder krystallin. wird. Es destilliert bei 15 mm und 232° unzers. als helle, stark lichtbrechende Fl., die beim Erkalten wieder zähe wird; bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck tritt Entpolymerisation ein. In konz. H_2SO_4 löst sich das mono- wie das dimolekulare Prod. mit rotbrauner Farbe. — Durch Bromieren des 1¹,4-Dimethyl-2-oxystyrols in Eg.-Lsg. erhält man ein Pseudobromid, das *Hexabromthymol*, $C_{10}H_8Br_6O$ (vergl. v. Baeyer und Seuffert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 40; C. **1901**. I. 459), F. der reinen Substanz 152° (früher 148—149° angegeben). — Bei der Reduktion mit Zn-Staub in alkal. Lsg. gibt das Dimethyloxystyrol *Thymol*.

5,1¹-Dimethyl-2-oxystyrol, $C_{10}H_{12}O$, analog wie sein vorher beschriebenes Isomeres aus 5,1¹-Dimethyl-o-cumarsäure dargestellt, F. 217°. Es zeigt dieselben Polymerisationserscheinungen, wie sein Isomeres; doch gibt die polymere Modifikation keine krystallisierende Ä.-Verb. und konnte deshalb nicht frei von dem einfachen Derivat erhalten werden. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck wird das dimolekulare Derivat wieder in die einfache Verb. gespalten; beide lösen sich in konz. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe. — *Benzoylverbindung*, $C_{17}H_{16}O_2$, dargestellt nach Schotten-Baumann, aus verd. Methylalkohol schiefwinklige Tafeln, F. 49°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 367—73. 8/2. [22/1.] Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) Busch.

T. Martin Lowry und **Egbert H. Magson**, *Studien über dynamische Isomerie.* Teil VI. *Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Mutarotation des Nitrocamphers.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1907**. II. 1980.) Wasser beschleunigt die Umwandlung des Nitrocamphers in A., Eg. oder Ä. wesentlich. Die Einw. von Basen ist sehr schwankend; denn im Gegensatz zur Wrkg. geringster Mengen Piperidin hat ein Zusatz beträchtlicher Mengen Anilin zur Lsg. des Nitrocamphers in Bzl. nur einen sehr geringen Effekt. Auch neutrale Salze rufen eine Beschleunigung hervor, die aber viel schwächer ist als die der freien Basen, u. die wahrscheinlich auf die sauren Eigenschaften des Nitrocamphers zurückzuführen ist. Essigsäure und Trichloressigsäure zeigen mit zunehmender Konzentration steigende Wrkgg., die aber geringer sind als die von Basen. $^1/_{10}$-n. Trichloressigsäure bewirkt eine weitergehende starke Veränderung der Rotation durch Umwandlung des Nitrocamphers in Camphoryloxim. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 107—19. Jan.)
Franz.

T. Martin Lowry und **Egbert H. Magson**, *Studien über dynamische Isomerie.* Teil VII. *Notiz über die Wirkung des Carbonylchlorids als eines die Isomerisierung hemmenden Mittels.* Die *Mutarotation des Nitrocamphers* (vergl. vorst. Ref.) kann durch Carbonylchlorid aufgehoben werden; ähnlich wirkt *Acetylchlorid*. Man könnte annehmen, daß durch diese Körper Basen, welche die Mutarotation sehr beschleunigen, neutralisiert werden; andererseits aber zeigen in einer Lsg. in Eg. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid diese Hemmung nicht, ebenso ist Phenylcarbimid in Bzl. unwirksam. Die Veränderungen, welche sich nach außen in der Mutarotation äußern, scheinen die Anwesenheit eines Katalysators zu verlangen, der vielleicht durch Anlagerung und Abspaltung in anderer Richtung die Isomerierung bewirkt; es ist aber auch möglich, daß Laars Theorie der Tautomerie, die kürz-

lich von BALY als Isorropesis wieder aufgenommen wurde, diese Erscheinung erklären könnte. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 260. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 119—32. Januar 1908. London, SW. Westminster Training College.) FRANZ.

G. Blanc, *Synthesen in der Camphergruppe. Totalsynthese des β-Campholenlactons.* (Forts. von S. 255.) Der *α,α-Dimethyladipinsäureäthylester*, farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp_{12}. 148°, liefert bei der Einw. von Na in Ggw. von Toluol ein Na-Derivat (I.), welches durch Bromessigester in den *Dimethyl-3,3-cyclopentanon-2-carbonsäure-1-essigsäureester-1* (II.), farbloses Öl, Kp_{12}. 165°, färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ intensiv braun, verwandelt wird:

I. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO$ / CH_2———$CNa \cdot COOC_2H_5$

II. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO$ / CH_2———$C \cdot COOC_2H_5$ / $CH_2 \cdot COOC_2H_5$

Der letztere Ester geht bei der Verseifung durch sd. HCl quantitativ in die *Dimethyl-3,3-cyclopentanon-2-essigsäure-1* (III.) über; Krystalle aus verd. Ameisensäure,

III. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO$ / CH_2———$CH \cdot CH_2 \cdot COOH$

IV. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot OH$ / CH_2———$CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$

F. 85° (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 896; C. **1905**. II. 755), *Semicarbason*, F. 210°, *Oxim*, Prismen, F. 166° unter Zers. Durch Na u. A. wird diese S. zur *Dimethyl-3,3-cyclopentanol-2-essigsäure-1*, $C_9H_{16}O_3$, Nadeln, F. 109—110°, wl. in W., ll. in Ä., reduziert, in der wegen ihrer Beständigkeit gegen sd. 25%ig. H_2SO_4 eine trans-S. vorliegen dürfte. Gleichzeitig mit dieser Oxysäure entsteht eine geringe Menge des korrespondierenden Lactons, $C_9H_{14}O_2$ (*Apocampholacton*), dessen *Hydrazinderivat*, $C_9H_{14}O_2(NH_2)_2$, bei 137—138° schm.

Behandelt man den *Dimethyl-3,3-cyclopentanon-2-essigsäureäthylester-1*, Kp_{12}. 129° (*Methylester*, Kp_{14}. 120°), mit CH_3MgJ in Ggw. von Ä. u. verseift den resultierenden Sirup mit alkoh. Kalilauge, so erhält man neben dem *Glykol* (IV.), ölige Fl. von schwachem Geruch, Kp_{15}. 130°, das

V. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot O$ / CH_2———$CH \cdot CH_2 \cdot CO$

β-Campholenlacton (V.), Kp_{20}. 150—152°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 77—79. [13/1.*].) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. **R. Locquin**, *Synthese der racemischen Dihydrocamphersäure.* (Vgl. BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1019; C. **1900**. I. 195.) Zur Ringschließung der Adipinsäureester in Cyclopentanoncarbonsäureester eignet sich Natriumamid besser, als Na oder Na-Äthylat. Ferner verläuft die Aufspaltung der Alkylcyclopentanoncarbonsäureester in die *α*-substituierten Adipinsäuren glatter, wenn man die ersteren nicht mit alkoh. Kalilauge behandelt, sondern mit etwas Na-Äthylat, gel. in überschüssigem absol. A., im Rohr auf 140—150° erhitzt, wobei natürlich an Stelle der K-Salze die Diäthylester der erwarteten SS. entstehen:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot CR \cdot COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH = C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHR \cdot COOC_2H_5.$$

Diese *α*-Alkyladipinsäureester gehen unter dem Einfluß von Natriumamid ebenfalls glatt in die *β*-Ketosäureester:

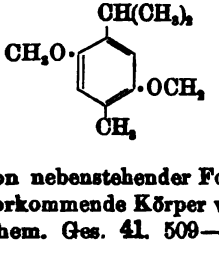
$$C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHR \cdot COOC_2H_5 + NH_2Na = C_2H_5OH + NH_3 + \begin{matrix} R \cdot CH \cdot C(ONa) : CH \cdot COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix}$$

und diese wieder nach erfolgter Alkylierung durch Einw. von Na-Äthylat und A. bei 140—150° in die α,α'-substituierten Adipinsäureester, $C_2H_5OOC \cdot CHR \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHR' \cdot COOC_2H_5$, über.

Vff. haben auf diesem Wege die beiden stereoisomeren racem. α-Methyl-α'-isopropyladipinsäuren darzustellen versucht, indem sie einmal vom α-Methyl-, das andere Mal vom α-Isopropyladipinsäureester ausgingen und den ersten in die *α-Methyl-α'-isopropyl-*, den letzteren in die *α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure* überführten. In beiden Fällen gelangten Vff. zum gleichen Resultat, d. h. zu einer krystallisierten S. vom F. 110—111°, gemischt mit einer fl. S. von derselben Zus., in der ohne Zweifel ein eutektisches Gemisch der beiden Stereoisomeren vorlag.

Im Verlauf dieser Arbeit erhielten Vff. auf synthetischem Wege das *α-Methyl-α'-isopropylcyclopentanon*, welches sich als identisch erwies mit dem durch Hydrierung u. darauffolgende Oxydation des synthetischen Phorons (BOUVEAULT, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 415; C. **1900**. I. 604) erhaltenen Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 82—84. [13/1.*].) DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Zusammensetzung des Ayapanaöls (Eupatorium triplinerve Vahl, bezw. Eupatorium Ayapana Vent.)*. In Ergänzung der von SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht, April **1907**; C. **1907**. I. 1413) ausgeführten Unters. dieses äth. Öles teilt Vf. Nachstehendes mit: Das benutzte Material zeigte D^{20}. 0,9622, n_D = 1,50882, $[\alpha]_D$ im 100-mm-Rohr = +5° 45′; beim Fraktionieren unter 12 mm Druck gingen 8% von 55—116°, 80% (D^{20}. 0,9659) von 116—119° und 12% von 119—123° über. Die Mittelfraktion wurde mit $KMnO_4$ in k. Aceton oxydiert und das unangegriffen Gebliebene mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Rektifizieren über Natrium besaß das hierbei gewonnene Öl die Zus. $C_{12}H_{18}O_2$ und folgende Konstanten: Kp_{12}. 118°, D^{20}. 0,9913, n_D = 1,51339, optisch-inaktiv, Mol.-Refrakt. 58,88, ber. für einen *Dimethyläther* $C_{12}H_{16}O_2$ 57,42. Aus dem Vergleich dieser Zahlen mit denen der ursprünglichen Hauptfraktion ist zu schließen, daß die durch Oxydation entfernte Beimengung ein optisch-aktiver KW-stoff, wahrscheinlich ein Sesquiterpen, war. — Aus dem Dimethyläther konnte durch Erhitzen mit HJ + rotem Phosphor im Rohr auf 90° ein *Monomethyläther*, $C_{11}H_{16}O_2$ (Kp_{12}. 117—130°, D^{20}. 1,0111, n_D = 1,5188) und weiterhin ein zweiatomiges Phenol $C_{10}H_{14}O_2$ erhalten werden, das, aus Bzl. umkrystallisiert, bei 143° schm. und bei der Oxydation mit gewöhnlichem Chinon in *Thymochinon*, $C_{10}H_{12}O_2$ (gelbe Krystalle, F. 48°; das Monoxim schm. bei 160—161°), umgewandelt wurde. — Hierdurch ist die Verb. $C_{10}H_{14}O_2$ als *Thymohydrochinon* u. der Hauptbestandteil des Ayapanaöles als dessen Dimethyläther von nebenstehender Formel erkannt. Dieser im vom Vf. untersuchten Öl zu 75—80% vorkommende Körper war bisher nur im Arnikawurzelöl nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 509—12. 22/2. [Anfang Februar.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.



Maurice Daufresne, *Über die Bestandteile des Estragonöles*. Untersucht wurde ein französisches Öl von MÉRO & BOYVEAU in Grasse, D^{15}. 0,949, Ablenkung +7° 8′, $n_D^{19,5}$ = 1,51695, und ein deutsches Öl von SCHIMMEL & Co. in Miltitz, D^{15}. 0,945, Ablenkung +7° 24′, n_D^{15} = 1,51645. Beide Öle zeigten nur unbedeutende Unterschiede in der quantitativen, nicht aber in der qualitativen Zus. Gefunden wurden: 1. 15—20% Terpene, $C_{10}H_{16}$, unter welchen sich ein dem Myrcen und *Ocimen* analoger, wahrscheinlich mit letzterem identischer, aliphatischer KW-stoff mit 3 Doppelbindungen, Kp. 173—175°, Kp_{12}. 68—70°, D^0. 0,825, D^{15}. 0,812, n_D = 1,48636, und ein hydrocyclischer, stark rechtsdrehender KW-stoff befand, dessen

Konstanten denjenigen des Phellandrens sehr ähnlich waren. — 2. 60—75% Estragol, absolut frei von Anethol. — 3. 0,5—0,6% *p-Methoxyzimtaldehyd*, $K_{P_{15}}$ 170° (S. 130); ein 10 Jahre altes Öl von SCHIMMEL & Co. enthielt 4,5% dieses Aldehyds. — 4. 5—20% höher sd. Prodd., welche bei der Dest. W. verloren u. verharzten u. linksdrehende Körper (vermutlich Aldole) enthielten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 11—20. Jan. Paris. Hospital Boucicaut. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

J. Herzig und **Br. Hofmann**, *Über das 2,5-Dioxybenzophenon*. Vff. haben Angaben KAUFFMANNS (LIEBIGS Ann. **344**. 30) über das *2,5-Dimethoxybenzophenon* nachgeprüft. Es ist rein weiß u. schm. bei 50—52° durch Kochen mit der 6fachen Menge HJ, bis sich kein Jodmethyl mehr entwickelt, läßt es sich verseifen unter B. des *2,5-Dioxybenzophenons*, gelbe Nadeln F. 122—124°. Den durch partielle Verseifung des 2,5-Dimethoxybenzophenons von KAUFFMANN u. GROMBACH dargestellten, gelbgefärbten *Monomethyläther*, F. 82—85° (statt 78°) halten Vff. für *2-Oxy-5-methoxybenzophenon*, in Übereinstimmung mit Verhältnissen, wie sie bei den Xanthon-, Flavon- und Flavonolderivaten bestehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 143—45. 8/2. [4/1.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. Durch Behandlung von Chlorophyllsgg. in 80%ig. A. mit gasförmiger HCl erhält man ein Prod., welches mit dem von WILLSTÄTTER aus Chlorophyllsgg. durch Einw. von Oxalsäure gewonnenen *Phäophytin* identisch zu sein scheint. Das Spektrum unterscheidet sich etwas von dem von WILLSTÄTTER gezeichneten. Die Reinigung des Salzsäuresediments wie des Phäophytins geschah durch Fällen der Chlf.-Lsg. mit A. Die elementare Zus. beider Präparate stimmte überein (den N-Gehalt fand Vf. niedriger als WILLSTÄTTER). — Bei der Behandlung mit kons. HCl liefern die beiden Prodd. *Phyllocyanin* und *Phylloxanthin*. — Bezüglich der Einheitlichkeit des Salzsäuresediments läßt sich feststellen, daß dasselbe kein freies Phyllocyanin enthält, wenn man, unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen, mit verd. wss. HCl arbeitet. Gegenüber Salzen schwerer Metalle verhält sich Phäophytin genau wie der HCl-Nd. Ähnlich wie Phyllocyanin und Phylloxanthin geben beide Substanzen eine Zn-Verb. bei der Einw. von $Zn(OH)_2$ und CO_2 auf ihre alkoh. Lsgg. — Die Spektren der aus den verglichenen Körpern gewonnenen Phylloxanthine sind identisch; sie besitzen nicht das „zweite" TSWETTsche Band. Bei bestimmter Konzentration erscheint dagegen ein bisher nicht beobachtetes Band nahe dem Ultrarot. — Seiner Bildungsart nach muß das *Chlorophyllan* dem Phäophytin und dem Salzsäuresediment nahestehen. Da dasselbe aber bei verhältnismäßig hohen Temperaturen entsteht, so enthält wegen der energischeren Säureeinw. das Chlorophyllan Phyllocyanin und Phylloxanthin beigemischt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 453—55. 22/2. [27/1.] Krakau.) JOST.

J. Morunowicz und **J. Zaleski**, *Untersuchungen über Hämine*. Das (Ztschr. f. physiol. Ch. **30**. 413; C. **1900**. II. 917) durch Extraktion des Farbstoffes der Blutkörperchen mit Aceton gewonnene *Acetonhämin* zeigt eine nahe Verwandtschaft mit dem aus dem Blute durch Kochen mit Essigsäure erhaltenen Hämin, den *Teichmannschen Krystallen*. Es ist all. in schwachen Laugen und gibt beim Umkrystallisieren (aus A. + NH_3 durch w. Essigsäure) ausschließlich TEICHMANNsche Krystalle. — Zur Darst. verd. man frisches, defibriniertes Blut mit 3 Volumen W. und koaguliert nach Zusatz einer entsprechenden Menge H_2SO_4 durch starkes Kochen. Das geronnene, farbige Eiweiß wird abgepreßt, getrocknet, mit A. behandelt, wieder getrocknet, erwärmt und mit Aceton + verd. H_2SO_4 extrahiert; zur Erzielung der Krystallisation erwärmt man das Filtrat des Auszuges auf 40—45° u. behandelt

mit HCl von der D. 1,12. Mkr. dünne, verlängerte Nadeln mit stark ausgeprägtem Dichroismus; Auslöschungswinkel gegen die Längsrichtung ca. 40°. — Nach 2—3tägigem Stehen erscheinen TEICHMANNsche Krystalle und Nadeln mit geradem Auslöschungswinkel. Man filtriert deshalb schon nach einigen Stunden und wäscht mit 50%igem A. + 0,001% HCl.

Das Acetonhämin besitzt nach dem Trocknen seidenglänzende Bronzefarbe; es läßt sich schwer pulvern. Bei 100—110° verliert es ca. 5,7% Aceton, desgl. beim Behandeln mit schwacher Lauge. Durch den Acetonverlust wird das Prod. pulvrig, dunkler und verliert die Bronzenuance. Die Analysenzahlen zeigen noch große Differenzen. — Löst man Hämin in 2%igem, wss. NH_3, verdünnt mit Aceton und setzt zu der auf 45—50° erwärmten Lsg. HCl, so erhält man Krystallformen, welche nicht homogen und denen des ersten Prod. nicht ähnlich sind. Werden die Farbstofflsgg. in Aceton höher erwärmt und wird nach Zusatz von HCl das Erwärmen noch fortgesetzt, so krystallisiert das Hämin fast ausschließlich in TEICHMANNschen Formen. Diese verlieren bei 100—110° nur höchstens 2% an Gewicht. Die Analyse entspricht nicht genau der jetzt für TEICHMANNs Krystalle angenommenen Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$. Zwischen diesem Prod. und Acetonhämin bestehen auch in der Löslichkeit Unterschiede; letzteres steht in der Mitte zwischen TEICHMANNs Hämin und den Häminestern; es löst sich in schwachen Laugen wie das erste und gleichzeitig in Aceton, Chlf., A., wie die letzteren.

Beim Umkrystallisieren von TEICHMANNs Hämin aus Aceton erhält man ein Prod., dessen Zus. mit der obigen Formel besser übereinstimmt; es löst sich gleichfalls in A., Chlf., Aceton. — Zur Umwandlung von Acetonhämin in TEICHMANNs Krystalle löst man 1 g in 75 ccm Aceton + 2% NH_3, filtriert und gießt in mit NaCl gesättigte Essigsäure von 110°. Beim Umkrystallisieren von Hämin ist wichtig das Verhältnis der ammoniakalischen Mischung zur Essigsäure, welches über die Grenzen 1:4—1:6 nicht hinausgehen darf, und ferner die Temperatur der Säure. — Das Hämin ist sehr labil; bleibt es etwas länger in NH_3-Lsg., so verliert es die Fähigkeit der Krystallisation; desgl. läßt sich ein TEICHMANNsches Hämin nach 1stdg. Kochen in 10%iger HCl nicht mehr umkrystallisieren, obwohl die Krystalle sich oberflächlich nicht geändert haben. — Gleich gut kann man aus Acetonhämin wie aus TEICHMANNschem Hämin das *Mesoporphyrin* gewinnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 997; Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 54.) Man erwärmt Hämin mit Eg + HJ (1,7), setzt W., dann Phosphoniumjodid zu, gießt in W. und behandelt mit NaOH. Der ausfallende Farbstoff wird abgesaugt, mit W. gewaschen und sofort aus sd., stark verd. HCl umkrystallisiert.

Setzt man beim Umkrystallisieren der TEICHMANNschen Krystalle zur Essigsäure statt NaCl Bromide oder Jodide, so erhält man ähnliche, doch größere Krystalle. Diese von J. MOROZEWICZ krystallographisch untersuchten Prodd. stellen *Bromhämin*, bezw. *Jodhämin* dar. Das Bromhämin besteht aus 2 optisch verschiedenen Körpern, dünnen, nadelförmigen Krystallen als Hauptbestandteil u. kürzeren, spindelförmigen Gebilden. Das Jodhämin ist im reflektierten Licht dunkelblau u. fast ganz undurchsichtig; nur die dünnsten Nadeln lassen etwas rotes Licht durch. Vereinzelt finden sich auch Täfelchen von fast quadratischer oder rechteckiger Form. Beide Körper verlieren, im Vakuum getrocknet, bei 100—110° nichts mehr an Gewicht; sie verhalten sich ganz ähnlich wie das TEICHMANNsche Hämin. In schwachen Laugen sind sie sll.; Aceton, Chlf., A. färben sich nur ziemlich schwach (Jodhämin ist weniger l.); sd. Mineralsäuren wirken anscheinend nicht ein. Die alkoh. Lsgg. der 3 Hämine zeigen bei der spektroskopischen Unters. keinen Unterschied. — Außer diesen Prodd. haben Vff. noch eine ganze Reihe Br-, bezw. J-haltiger Derivate des Blutfarbstoffes erhalten (vermutlich Äthyl- u. Amylester des Bromhämins, hydrogenisiertes Br-, resp. Jodhämin.) Die Existenz dieser Verbb. ist

ein Beweis mehr dafür, daß das Chlorhämin nicht als salzsaure Verb. zu betrachten ist. — Vom *Hämatin* kann man nur als von einem Begriff sprechen, welcher durch die Gleichung: Hämoglobin = Globin + Hämatin bestimmt ist; keinesfalls darf darunter die Verb. verstanden werden, welche durch Verseifung von krystallinischem Hämin mit Laugen erhalten wird. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 633—46. Juli 1907. [8/7.] Dublany. Chem. Lab. d. Landw. Akad.) JOST.

J. Zaleski, *Anwendung der Elementarverbrennungsmethode von Dennstedt auf Analysen von Blutfarbstoffderivaten.* Die Blutfarbstoffderivate verbrennen sehr schwer und langsam. Vf. teilt die Analysenzahlen mehrerer hierher gehöriger Körper mit, welche die Anwendbarkeit der Methode von DENNSTEDT dartun; wegen ihrer großen Einfachheit u. kurzen Dauer gibt Vf. derselben den Vorzug im Vergleich mit der Methode von LIEBIG. Es wurde doppelte O-Zuführung angewendet; die Substanz muß stark erhitzt werden. Während der Analyse ist vor allem darauf zu achten, daß die Zers. nicht zu schnell beginnt; sonst verbrennt die Substanz plötzlich, wird aus dem Schiffchen herausgeschleudert, und die Fe-Best. geht verloren. Als praktisch hat sich die Anwendung von 13—15 cm langen Schiffchen erwiesen, in welchen das Präparat in langer, schmaler und dünner Schicht ausgebreitet wird. Zu Beginn der Analyse, wenn flüchtige Prodd. entweichen, muß der äußere O-Strom etwas schneller sein (höchstens 30 ccm in der Minute), der Innenstrom dagegen sehr langsam. Sobald die verkohlte Substanz im Schiffchen zu glühen beginnt, kann man den äußeren Strom verlangsamen, den inneren beschleunigen. Zum Schluß läßt man unter starkem Erhitzen noch $^1/_2$ Stde. lang O durchströmen. Die Analyse dauert etwa 2 Stdn. — Von Vorteil ist, daß man bei den *Häminen* außer C u. H zugleich das Fe bestimmen kann; wegen Zerstäubung der Substanz beim Verbrennen findet man 0,2—0,3% zu wenig. Auch das Cl läßt sich ziemlich genau bestimmen, wenn man das PbO_2 von 2 Analysen desselben Präparats nach DENNSTEDT verarbeitet. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 646—51. Juli 1907. [8/7.] Dublany. Chem. Lab. d. Landw. Akad.) JOST.

Franz v. Hemmelmayr, *Über das Onocerin (Onocol). II. Mitteilung.* (I. Mitteilung: Monatshefte f. Chemie **27**. 181; C. **1906**. I. 1615.) Die aus Onocerin durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. gewonnene amorphe *Onocerinsäure*, $C_{26}H_{38}O_4$, ist einbasisch. Ein Ba-Salz konstanter Zus. läßt sich wegen der starken hydrolytischen Zers. desselben nicht erhalten. Auch ein dargestellter Monomethylester deutet auf die einbasische Natur der S. hin. — Die Behandlung mit Acetanhydrid führt zu W.-Abspaltung. — Bei der Oxydation des Onocerins mit $KMnO_4$ in Eg. gelangt man in der Kälte zum Dioxyonoketon, in der Wärme zu einer Säure, $C_{26}H_{38}O_6$, nach: $C_{26}H_{44}O_2 + 4O = C_{26}H_{40}O_4 + 2H_2O$ u. $C_{26}H_{40}O_4 + 3O = C_{26}H_{38}O_6 + H_2O$. Durch die Ähnlichkeit dieses Oxydationsverlaufes mit dem beim Cholesterin beobachteten erhält die Annahme einer näheren Verwandtschaft des Onocerins mit dem Cholesterin eine weitere Stütze.

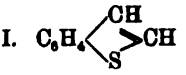
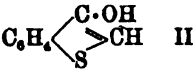
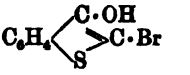
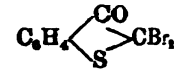
Methylester der Onocerinsäure, amorpher Nd. aus Eg. oder A. durch W. + wenig HCl; er besitzt keinen F., sondern zerfließt allmählich zwischen 74 und 80° und ist teilweise, unter Zers., in Sodalsg. l. — Kocht man Onocerinsäure 2 Stdn. mit Acetanhydrid und Na-Acetat, gießt in W., filtriert die harzartige Ausscheidung ab und reinigt durch mehrmaliges Fällen aus Eg. mit W., so erhält man ein *Anhydroprod.*, $C_{40}H_{56}O_7$, in rein weißen Flocken. Die Substanz hat keinen scharfen F., sondern zerfließt allmählich; in A., Ä., Bzl., Eg. schon in der Kälte ll.; unl. in W.; l. in verd., k. KOH. — Aus Onocerinsäure in Eg. und Br in Eg. entsteht eine Gallerte vom F. 125—130°, u. eine gelbliche Verb. vom F. 130—140°; in der Hitze dürften 2 Atome Br mehr aufgenommen werden als in der Kälte.

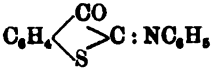
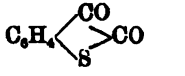
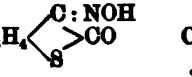
Behandelt man Onocerin in Eg. unter Kühlung mit gepulvertem $KMnO_4$, läßt 2 Tage stehen u. verarbeitet dann mit Natriumdisulfitlsg., so ergibt sich ein weißer Nd., der mit W., k. KOH und wieder mit W. gewaschen wird. Weiße, amorphe M.; ll. in A., Ä., Eg., Bzl.; unl. in W.; F. 65—70°. (Dioxyonoketon.) — Durch Kochen dieses Prod. mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht eine in den meisten organischen Lösungsmitteln ll., in W. unl. Substanz, die der Diacetylverb., $C_{30}H_{44}O_6$ (?), entspricht. — Das mit Phenylhydrazin in A. entstehende *Diphenylhydrason* (?) bildet gelbe Flocken, aus alkoh. Lsg. durch W. gefällt; im trocknen Zustande stellt es eine gelbbraune M. dar, die in W. unl., sonst ll. ist; konz. HCl löst beim Kochen mit rotbrauner Farbe; sintert bei 110°, zers. sich bei 120° unter starker Gasentw. — Arbeitet man bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Siedehitze, gießt in Natriumdisulfitlsg., digeriert den ausgewaschenen gelben Nd. mit verd. KOH und versetzt die entstandene gelbbraune Lsg. mit HCl, so fällt eine gelbe Gallerte, die behufs Reinigung mehrmals aus Sodalsg. durch HCl abgeschieden wird. Die *Säure* $C_{26}H_{38}O_6$ bildet eine spröde, rötlichbraune M., die sich beim Erhitzen oberhalb 90° allmählich verflüssigt; ll. in A. und Ä.; l. in Sodalsg. und in verd. NH_3 zu einer klaren, gelbbraunen Fl. — $Ag \cdot C_{26}H_{37}O_6$, amorph. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1385—99. 30/12. 1907. [24/10. 1907.] Graz. Chem. Lab. d. Landesoberrealsch.) JOST.

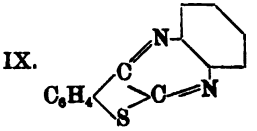
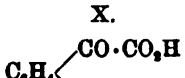
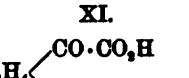
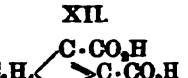
A. Bezdrik, P. Friedländer u. P. Koeniger, *Über einige Derivate des Thionaphthens*. (Vgl. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1060; LIEBIGs Ann. **351**. 390; C. **1906**. I. 1498; **1907**. I. 1585.) Die Vff. haben nun den strikten Nachweis für das Vorhandensein des Thionaphthenkomplexes in den l. c. beschriebenen Oxy-, resp. Aminothionaphthenen und deren Carbonsäuren erbracht; sie beschreiben eine bequeme Darstellungsmethode für das bisher schwer zugängliche Thionaphthen (I.) durch Reduktion des synthetischen Oxythionaphthens, dessen Konstitution hierdurch sichergestellt ist. Von den Derivaten dieser Verb. verdienen namentlich die Einwirkungsprodd. von Halogenen und von salpetriger S. Beachtung, die Substitution erfolgt hier im Thiophenkern. Mit Br liefert Oxythionaphthen (II.) zuerst farbloses 2-Brom-3-oxythionaphthen (III.), weiterhin gelbes 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen (IV.). In beiden Verbb. (und in den analogen Cl-Derivaten) ist das Halogen sehr locker gebunden. Das Monobromderivat verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur HBr, das Dibromid beim Erhitzen freies Br; beide gehen dabei in *Bis*-Thionaphthenindigo (Thioindigo) über. Halogen läßt sich auch leicht gegen andere Atomgruppen austauschen, im Dibromid gegen OH, resp. O oder auch gegen Aminreste etc. Anilin wirkt auf die Monobromverb. HBr entziehend, auf das Dibromid unter B. des Anilids (V.), das bei der Hydrolyse mit SS. Anilin abspaltet und in 2,3-Diketodihydrothionaphthen, kürzer 2,3-Thionaphthenchinon (VI.) übergeht. Diese Verb. läßt sich mit dem β-Naphthochinon in Parallele stellen. Wie dieses reagiert sie mit der Carbonylgruppe 3 mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin unter B. von Verbb., die mit denen aus Oxythionaphthen und salpetriger S., resp. Diazobenzol erhältlichen stellungsisomer sind (VII. u. VIII.), ferner als α-Diketon mit o-Diaminen unter B. von Chinoxalinderivaten (IX.).

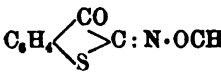
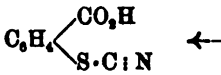
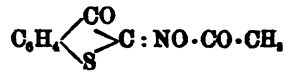
In die Augen fallender sind die Analogien mit dem Isatin. Es ist zwar etwas gelber als dieses, mit Wasserdämpfen flüchtig und läßt sich sogar fast ohne Zers. destillieren, aber die charakteristischen Farbenrkk. mit Thiophen (Indophenrk.) und Piperidin sind fast identisch; von Alkalien wird es in der gleichen Weise aufgespalten wie Isatin, und die entstehende Phenylmercaptanglyoxalsäure (X.) verhält sich ganz analog der o-Aminophenylglyoxalsäure (Isatinsäure) und geht in freiem Zustand sehr leicht wieder in ihr Anhydrid zurück. Daß die Einw. von Alkalien in der Tat in der Weise zu erklären ist, zeigt sich daraus, daß aus der alkal. Thio-

naphthenchinonlsg. mit Chloressigsäure zunächst ein Phenylglyoxalsäurederivat (XI.) entsteht, welches beim Erwärmen mit NaOH unter Verlust von W. in die Phthalsäure der Thionaphthenreihe, die 2,3-Thionaphthendicarbonsäure (XII.), übergeht. Anders verlaufen die durch Alkalien bewirkten Spaltungsrkk. beim Thionaphthenchinonanilid (V.); hier verläuft die Zers. unter B. von Phenylcarbylamin u. Thiosalicylsäure, aber nicht sehr glatt. Leicht und fast quantitativ erfolgt jedoch die Aufspaltung des Thionaphthenringes zwischen C^2 und C^3 bei den Methyl- oder Acetylderivaten des Nitrosooxythionaphthens (XIII., XIV.), es entsteht Rhodanbenzoesäure (XV.), die je nach den Versuchsbedingungen event. weiter zu Thiosalicylsäure zers. wird.

I.  II.  III.  IV. 

V.  VI.  VII.  VIII.

IX.  X.  XI.  XII. 

XIII.  ⟶ XV.  ⟵ XIV. 

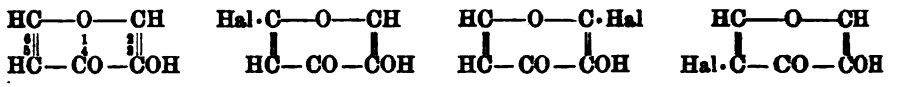
Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Thionaphthen*, C_8H_6S (I). Thioindigorot gibt bei der trockenen Dest. mit Zinkstaub (nach H. KLABER) ölige Destillate vom naphthalinähnlichen Geruch des Thionaphthens, aus denen sich letzteres aber nicht isolieren ließ; ebensowenig bei der Zinnstaubdest. des dem Indoxyl entsprechenden Oxythionaphthens; dagegen entsteht es aus dem Oxythionaphthen II. oder dem Na-Salz der Oxythionaphthencarbonsäure, gel. in 10 bis 15 Tln. Eg., bei ca. 2-stünd. Kochen mit Zn-Staub am Rückflußkühler unter Zusatz kleiner Mengen HCl. Krystallinische M., F. 32°, Kp. 221—222°; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; ähnlich riechend dem Naphthalin, besonders dem unreineren Handelsprodukt; l. in kons. und schwach rauchender H_2SO_4 mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen unter B. einer wasserl. Sulfosäure fast vollständig verschwindet; gibt eine Quecksilberacetatverb., $C_8H_6S \cdot HgC_2H_3O_2$; swl. flimmernde Blättchen. Thionaphthen scheint im Steinkohlenteer, wenn überhaupt, nur in sehr kleiner Menge vorzukommen. — *2-Brom-3-oxythionaphthen* (III.); aus Oxythionaphthen in der fünffachen Menge Eg. und Br; farblose Nadeln (aus leicht sd. Lg.), F. ca. 85°, sll. in Lösungsmitteln, unl. in W. — *2-Chlor-3-oxythionaphthen;* entsteht beim Chlorieren von Oxythionaphthen in Eg., schwierig erstarrendes Öl. — *2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen*, $C_8H_4OBr_2S$ (IV.); aus Oxythionaphthen in der zehnfachen Menge Eg. (oder in Bzl., Chlf. u. CS_2) u. der berechneten Menge Br unter Wasserkühlung; bräunlichgelbe, dicke, tafelförmige Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 132°; unl. in W., wl. in Lg., sonst sll.; gibt in A. mit 3 Mol. Anilin oder Anilin + Natriumacetat *Thionaphthenchinonanilid*, $C_{14}H_9ONS$; gelbrote Blättchen (aus A.), F. 150—151°; sll. in organischen Lösungsmitteln. Ebenso entsteht mit p-Toluidin *Thionaphthenchinon-p-toluidid*, braunrote Nadeln (aus A.), F. 159°. Beide Alphylide

lösen sich in starken Mineralsäuren in der Kälte ohne Veränderung mit dunkelrotbrauner Farbe; bei gelindem Erwärmen (60° mit H_2SO_4 1 : 1) scheidet sich *Thionaphthenchinon*, $C_8H_4O_2S$ (VI.) ab; entsteht auch aus 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen, gel. in Eg., beim Erwärmen mit einer essigsauren Lsg. der berechneten Menge Bleizucker; ferner aus 2-Nitrosooxythionaphthen, suspendiert in 20—30 Tln. verd. HCl (1 : 1), beim Erhitzen mit Eisenfeile; gelbe Prismen (aus A.), Nadeln (aus h. W.), F. 121°; Kp. ca. 247°; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und erteilt denselben süßlichen Geruch; wl. in k. Lg., ll. in Eg., A., Aceton, Bzl., wl. in Sodalsg., ll. in h. verd. NaOH; kons. H_2SO_4 löst mit orangegelber Farbe. Die essigsaure Lsg. wird durch Zinkstaub entfärbt unter B. von weichen, weißen Nädelchen, die in W. ll. sind und sich an der Luft gelb färben (2,3-Dioxythionaphthen?); mit Zinkstaub in der Wärme oder nach Zusatz von verd. Mineralsäure entsteht fast quantitativ Thionaphthen. — *Thionaphthenchinon-3-oxim*, *3-Nitroso-2-oxythionaphthen*, $C_8H_5O_2NS$ (VII.); hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 186°; swl. in W., l. in Bzl., sll. in A. und Ä.; gibt bei der Reduktion eine Aminooxyverb., die sich an der Luft rot färbt. — *Thionaphthenchinon-3-phenylhydrazon*, $C_{14}H_{10}ON_2S$ (VIII.); orangerote Krystalle (aus A.), F. 165—166°; fast unl. in Ä., verd. SS. u. Alkalien, wl. in A., ll. in Bzl. — *Chinoxalinverb.* $C_{14}H_8N_2S$ (IX.); aus äquivalenten Mengen Thionaphthenchinon und o-Phenylendiamin in 10 Tln. Essigsäure beim Erwärmen mit etwas HCl; Krystalle (aus h. A.), F. 166—167°; ll. in Bzl, wl. in A.

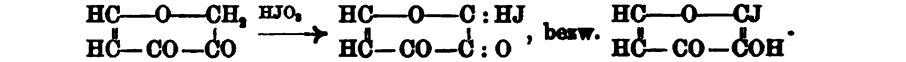
Aus Thionaphthenchinon in 10%ig. Sodalsg. und sodaalkal. Lsg. von Chloressigsäure entsteht das Na-Salz (schwach gelb, swl., unl. in Ä.) der *Phenylthioglykol-o-glyoxalsäure*, $C_{10}H_8O_5S$; hellgelbe Krystalle (aus wenig W.), F. 168—169° unter Aufschäumen, sll. in W., A. und Ä., wl. in Chlf., kaum l. in Bzl. und Lg.; gibt mit Phenylhydrazin ein gelbes Hydrazon, beim Erwärmen mit H_2SO_4 CO und Phenylthioglykol-o-carbonsäure. — *Thionaphthen-2,3-dicarbonsäure*, $C_{10}H_6O_4S$ (XII.); farblose Nadeln (aus h. W.), F. 249—251°; ll. in A., wl. in Ä., Chlf. und h. W., swl. in Bzl. u. Lg.; gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Thionaphthengeruch, beim Schmelzen mit Dimethyl-m-aminophenol einen rhodaminartigen Farbstoff. — Na-Salz; weiße Nädelchen. — *2-Nitroso-3-oxythionaphthen* (*Thionaphthenchinon-2-oxim*), $C_8H_5O_2NS$; aus Oxythionaphthen in verd. NaOH oder oxythionaphthencarbonsaurem Na in H_2O, $NaNO_2$ und HCl; gelbrote bis braunrote, nadelförmige Krystalle (aus verd. A.), F. ca. 172° unter Zers., sll. in A., Aceton, Eg., Pyridin, sll. in h. W., fast unl. in k. W. und Lg., l. in Alkalien u. kohlensauren Alkalien mit gelbroter Farbe. — Na-Salz; orangegelbe Krystalle, gibt mit Dimethylsulfat bei ca. 50° den *Methyläther*, $C_9H_7O_2NS$ (XIII.); rötlichgelbe Nadeln (aus h. A.), hellgelbe Nädelchen (aus W.), F. 125°; gibt mit alkoh. NaOH einen blauen Farbstoff, der beim Stehen mißfarbigrot wird. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_7O_3NS$ (XIV.); gelbe Nadeln (aus h. Xylol), F. 174°, wl. in A., unl. in verd. Alkalien. — *Benzolsulfoverb.*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}>C:N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$; aus Nitrosooxythionaphthen und Benzolsulfochlorid beim Erwärmen mit der sechsfachen Menge Pyridin; gelbe Nädelchen (aus sd. Xylol), F. 231°, wl. in Bzl., A. und Ä., l. in Xylol und Eg., unl. in k. verd. NaOH. — Die Nitrosoverb. gibt mit Reduktionsmitteln in der ersten Phase *2-Amino-3-oxythionaphthen*, das aber wegen der leichten Zersetzlichkeit in andere Substanzen umgewandelt wird. Zinkstaub und NH_3 oder NaOH wirken entfärbend; mit Luft scheidet sich aus der Fl. Thionaphthen aus; Zinkstaub und Eg. wirken ebenfalls entfärbend; mit Luft färbt sich das Filtrat grün, dann blau, und mit Mineralsäuren fallen rote Nadeln (aus A.) aus, die durch alkal. wirkende Salze ebenfalls blau werden; es tritt wahrscheinlich Farbstoffbildung durch Vereinigung zweier Moleküle Aminooxythionaphthen unter Austritt von 1 Mol. NH_3 ein. Aus Nitrosooxythionaphthen, Eg., Essigsäureanhydrid u. Zinkstaub entsteht *Acetylaminooxythionaphthen*, $C_{10}H_9O_3NS$, farb-

lose Nädelchen (aus A.), F. 189,5°. — *o-Rhodanbenzoesäure*, $C_8H_5O_2NS$ (XV.), F. 166°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 227—42. 8/2. [16/1.] Chem. Lab. d. technol. Gewerbemuseums in Wien.) BLOCH.

J. Compagno, *Über die Konstitution der Halogenverbindungen des 3-Oxy-γ-pyrons.* Die *Pyromekonsäure* (*3-Oxy-γ-pyron*) (Formel I.) liefert mit Halogen die Verbb. $C_5H_3O_3J$, $C_5H_3O_3Br$ u. $C_5H_3O_3Cl$, die sämtlich noch die Phenolgruppe der Pyromekonsäure aufweisen und daher eine der drei Formeln (II.—IV.) besitzen



müssen. Für die Jodpyromekonsäure, die zuerst von BROWN (LIEBIGS Ann. **92**. 321) beschrieben, ist die Formel III. anzunehmen, da sie nach PERATONER u. LEONARDI (Gaz. chim. ital. **28**. II. 297) aus der Pyromekonsäure durch Jodsäure entsteht und diese Bildungsweise (vgl. ANGELI, Gaz. chim. ital. **23**. I. 430; II. 97) für die Substitution eines Methylenwasserstoffs spricht, gemäß dem Schema:



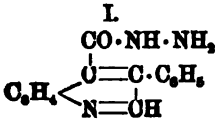
Für die Brom- und Chlorverbb. könnte man aus Analogie die entsprechenden Formeln annehmen. Weitere Verss. bestätigten diese Auffassung, indem die aus Comensäure leicht erhältliche Bromcomensäure von MENNEL (Journ. f. prakt. Ch. **26**. 465) bei der Dest. Brompyromekonsäure ergibt.

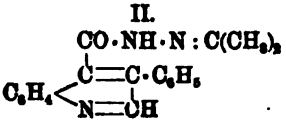
Experimenteller Teil. B. der Brompyromekonsäure. a) Durch Einw. von Br auf 3-Oxy-γ-pyron. Die Angaben von BROWN (l. c.) sind sehr ungenau. Man erhält eine Ausbeute von 50%, wenn man zu einer k. gesättigten wss. Lsg. von Pyromekonsäure vorsichtig Bromwasser (3,5%), etwa 60 ccm pro g S., fügt. Nach der Sublimation bei 130—140° nadelförmige Krystalle, $C_5H_3O_3Br$, F. 182°. Liefert in äth. Lsg. mit Diazomethan den *Methylester* $C_5H_2O_3BrCH_3$, weiße Nadeln (aus einem Gemisch gleicher Teile Bzl. + PAe.), F. 99°, l. in W. und fast allen organischen Solvensien. — b) Durch Dest. von Bromcomensäure. Die Dest. gelang noch am besten, wenn die S. (vgl. PERATONER und CASTELLANA, Gaz. chim. ital. **36**. I. 21; C. **1905**. II. 679; **1906**. I. 1106) fein gepulvert im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr mehrere Stunden bei 250° indirekt, z. B. durch sd. Erdölfraktionen unter Durchleiten von trockenem CO_2, erhitzt wurde. Die Ausbeute war auch in diesem Falle minimal, da Zers. unter Br-, bezw. HBr-Entwicklung eintritt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 73—81. 19/1. Palermo. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

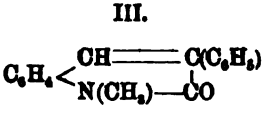
Wilhelm Königs u. Karl Bernhart, *Notiz über N-p-Oxybenzylpiperidin.* Das *Anisylchlorid*, $C_6H_4(O\cdot CH_3)\cdot CH_2Cl$, wird aus Anisalkohol und PCl_5 in Ä. als leicht bewegliche Fl. erhalten. — Das Chlorid gibt mit Piperidin das *N-Anisylpiperidin*; Öl; Kp_{713}. ca. 283°. — Pikrat. Krystalle, F. ca. 163°. — Beim Kochen mit konz. HBr liefert das Anisylpiperidin das HBr-Salz des *N-p-Oxybenzylpiperidins*, $C_{12}H_{17}ON\cdot HBr$; Krystalle aus verd. HBr; F. ca. 216°. — Die freie Base krystallisiert aus A. oder Essigester in Prismen vom F. ca. 140°. Gibt man zu einer wss. Lsg. des HBr-Salzes überschüssiges Bromwasser, so werden Tribromphenol, Piperidin und Formaldehyd erhalten. Letzteres scheint kein primäres Spaltungsprod. zu sein. — Bei der Einw. von Brom auf das HBr-Salz entsteht das HBr-Salz einer bromierten Base.

Diese wird aus dem Salz durch Na_2CO_3 abgeschieden, hat die *Zus.* $C_{19}H_{15}ONBr_2$ und krystallisiert aus A. oder Essigäther in gelblichen, in Ä. swl. Säulen vom F. ca. 182° (Zers.). — HBr-Salz. Farblose Prismen aus verd. HBr, F. ca. 223° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 499—500. 22/2. [7/2.].) SCHMIDT.

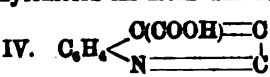
H. Hübner, *β-Phenylierte Abkömmlinge des Chinolins.* Durch 3 stdg. Kochen des *β-Phenylcinchoninsäurehydrazids* (I.) mit Benzaldehyd in A. erhält man das *Benzalderivat*, $C_{23}H_{17}ON_3$, das nach dem Umlösen aus A. bei 232° schm. — Analog liefert das Kochen des Hydrazids mit Aceton das *β-Phenylcinchoninsäuredimethylmethylenhydrazid* (II.) vom F. 191°. — Das bisher nur als Öl beschriebene *β-Phenylchinolin* gewann Vf. durch Erhitzen der α-Carbonsäure auf 15° über ihren F., Reinigen der Base über das Chlorhydrat und Umkrystallisieren aus Ä. in durchsichtigen Tafeln vom F. 52°; ll., außer in Eg. — Pikrat, $C_{15}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus A.; F. 205°. — *β-Phenylchinolinjodmethylat*, $C_{16}H_{14}NJ$. Gelbe

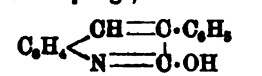
I. 

II. 

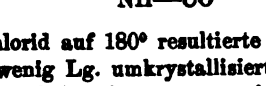
III. 

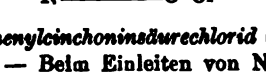
Nädelchen aus Methylalkohol; F. 224°. — F. des *Jodäthylats* 228°. — Wird das Jodmethylat mittels AgCl in das Chlorid verwandelt und letzteres dann mit alkal. Kaliumferricyanidlsg. oxydiert, so erhält man, allerdings mit nur geringer Ausbeute, das *N-Methyl-β-phenyl-α-chinolon* (III.) vom F. 138°. — *Phenylessigsäureanhydrid* liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit *Isatin* auf 180° u. Befreien des Prod. von harzigen Substanzen durch Erwärmen mit Bzl. eine Ausbeute von 60% an *α-Oxy β phenylcinchoninsäure* (IV.); Krystalle aus Bzl. + A.; F. 291°; ll. in A., sonst swl. — Das aus W. + etwas $AgNO_3$ krystallisierende Ag-Salz hat die Zus. $C_{16}H_{10}O_3NAg + H_2O$. — Der *Methylester*, $C_{17}H_{13}O_3N$, wurde durch Kochen des entwässerten Ag-Salzes mit CH_3J in Bzl., sowie aus dem Chlorid der S. u. Methylalkohol erhalten, Krystalle aus verd. A.; F. 258—259°; sll. in A., Bzl., sonst swl. — Das *α-Oxy-β-phenylcinchoninsäurechlorid*, $C_{16}H_{10}O_2NCl$, entstand bei 3-stdg. Erhitzen der S. mit Thionylchlorid im Rohr auf 100°; Krystalle aus Chlf. + Lg.; F. 234°. — Beim

IV. 

V. 

Einleiten von NH_3 in seine Chlf.-Lsg. wurde das *Amid*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (Krystalle aus A.; F. 296—298°), beim Schütteln mit 50%ig. Hydrazinhydrat das *Hydrazid*, $C_{16}H_{22}O_2N_2$ (Krystalle aus verd. A.; F. 298°, nur in h. A. ll.), und beim Erhitzen mit Anilin das *Anilid*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (Krystalle aus A. + W.; F. 313°), gewonnen. — Wird die S. IV. 30—40° über ihren F. erhitzt, so geht sie unter Abspaltung von CO_2 in *α-Oxy-β-phenylchinolin* (V.) über; Nädelchen aus Bzl.; F. 235° (vgl. PSCHORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1294; C. 98. II. 213); da die Verb. in Ätzalkalien fast unl. ist, wird sie wohl besser als *β-Phenylcarbostyril* (VI.) formuliert. — Bei 3-stdg. Erhitzen der α-Oxy-β-phenylcinchoninsäure mit überschüssigem

VI. 

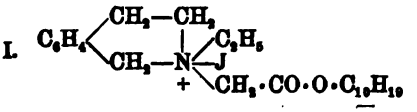
VII. 

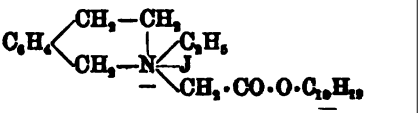
Thionylchlorid auf 180° resultierte das *α-Chlor-β-phenylcinchoninsäurechlorid* (VII.), das, aus wenig Lg. umkrystallisiert, bei 163° schm. — Beim Einleiten von NH_3 in seine Chlf.- + Lg.-Lsg. ging es in das *Amid*, $C_{16}H_{11}ON_2Cl$ (Krystalle aus A. + Eg.; F. 302°), und beim Kochen mit sehr verd. $NaHCO_3$-Lsg. in die *freie S.*,

$C_{16}H_{10}ON_2Cl$, über; Krystalle aus Chlf + Lg., F. 226°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 482—87. 22/2. [7/2.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) STELZNER.

St. von Niementowski, *Über die Kondensation der Anthranilsäure mit Benzoylessigester.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 896—98. Oktober. — C. 1907. II. 1847.) JOST.

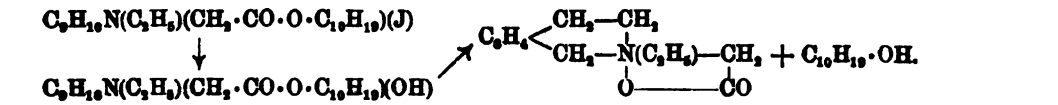
E. Wedekind und **O. Wedekind**, *Stereoisomerie durch Kombination von asymmetrischem Stickstoff mit asymmetrischem Kohlenstoff und das Problem der asymmetrischen Synthese bei Ammoniumbasen* (*XXXI. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom*; Fortsetzung von S. 46). Das Problem der asymm. Synthese (vgl. hierzu E. FISCHER, SLIMMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2575; C. 1903. II. 621), das neben seiner theoretischen Bedeutung auch in bezug auf die Frage von Wichtigkeit ist, wie das Auftreten von aktiven Verbb. in der Natur zu deuten sei (vgl. BYK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4696; C. 1905. I. 318) ist in der Reihe des asymm. Kohlenstoffs durch Arbeiten von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 349. 1368; C. 1904. I. 579. 1252) u. MC KENZIE (Journ. Chem. Soc. London 87. 1373; C. 1905. II. 1526) bereits bis zu einem gewissen Grade gelöst worden; doch war es bisher nicht gelungen, die prinzipiell einfachsten Synthesen dieser Art, d. h. die B. aktiver Formen in aktiven Solvenzien, zu realisieren. Von der Annahme ausgehend, daß diese Aufgabe beim asymm. Stickstoff leichter lösbar sein würde, haben Vff. versucht, aktives *Methylallylphenylbenzylammoniumjodid* in aktiven Lösungsmitteln, wie *d*-Limonen, *l*-Menthol, *l*-Chlormethylmenthyläther etc., aus Methylbenzylanilin u. Allyljodid aufzubauen; der erhoffte Erfolg blieb jedoch aus, obwohl durch starkes Verd. der Gemische für langsamen Verlauf der Addition gesorgt wurde. Demnach scheint auch hier das aktive Medium während der B. des asymm. Komplexes keinen bestimmenden oder bevorzugenden Einfluß auf einen der optischen Antipoden auszuüben, vielmehr wird stets eine — wenn auch nur lockere — Verknüpfung des kohlenstoffaktiven Restes mit dem betreffenden Ammoniumradikal notwendig sein. Diese Bedingung mußte in der Stickstoffreihe ebenfalls leichter zu erfüllen sein, da es hier nur darauf ankam, an eine tertiäre asymm. Base ein solches kohlenstoffaktives Alkylhalogenid anzulagern, aus dem später ohne starke chemische Eingriffe der aktive Bestandteil wieder entfernt werden konnte. Als Amine von der erforderlichen mittleren Basizität kamen vor allem das *N-Äthyltetrahydroisochinolin* und das *Methylisobutylbenzylamin*, sowie als halogenhaltiger Addend der *Jodessigsäure-l-menthylester* in Betracht. In der Tat zerlegte sich der aus erstgenannter Base entstehende *N-Äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_9H_{10}N(C_2H_5)(CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19})(J)$, schon beim Umkrystallisieren in 2 Fraktionen von verschiedener Löslichkeit u. optischer Drehung, die bei ungleichem F. u. Krystallhabitus dieselbe Zus. aufwiesen. Von den so gewonnenen Stereoisomeren lag die + —-Verb. I. in dem niedrigschm. Jodid vom Zers.-Punkt 153° und dem $[\alpha]_D$ = —17,57°, die — —-Verb. dagegen in dem hochschm. Jodid vom Zers.-Punkt 173° und dem $[\alpha]_D$ = —44,87° vor. Verss., die Isomeren ineinander umzuwandeln oder in identische Derivate überzuführen, schlugen dagegen fehl. — Dieser neue Fall

I. 

II. 

von Stereoisomerie mit asymm. Stickstoff ist von prinzipiell anderer Art als die von JONES und SCHOLTZ untersuchten Isomerien, bei welchen kohlenstoffaktive Tertiärbasen mit inaktiven Halogenalkylen kombiniert wurden. In der Kohlenstoff-

reihe würde bei den durch 2 asymm. C-Atome hervorgerufenen Isomerien ein solcher Unterschied allerdings nicht in Betracht kommen, da hier beide asymm. Zentren in dem gleichen Element liegen; bei der Kombination von asymm. N mit asymm. C machen sich dagegen Unterschiede in den beiden Zentren geltend, wie z. B. daraus hervorgeht, daß in gewissen Solvensien (vor allem Chlf.) die Drehung bald um einen bestimmten Betrag kleiner wird, weil das asymm. N-Atom starke Neigung zur Autoracemisation besitzt. In dem von den Vff. untersuchten Beispiel war die Chlf.-Lsg. der beiden stereoisomeren Salze jedoch optisch beständig, ähnlich wie auch die *d-Camphersulfonate aktiver Ammoniumbasen* in dem gleichen Solvens keine partielle Autoracemisation erleiden; dagegen kam die polarimetrische Labilität des N-haltigen Komplexes nach Entfernung des asymm. Kohlenstoffs auch hier sofort zum Ausdruck. — Obwohl nach erfolgter Trennung der in annähernd gleichen Mengen entstandenen stereoisomeren Äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester an eine eigentliche asymm. Synthese nicht mehr zu denken war, haben Vff. doch versucht, ob nach Eliminierung des aktiven Kohlenstoffkomplexes aus jedem der beiden Salze Verbb. resultieren würden, deren entgegengesetzte Drehung auf Rechnung des aktiven Stickstoffs zu setzen war. Verseifung mittels SS. oder Alkalien führte nicht zum Ziel, dagegen wurde bei der *Einw. von Silberoxyd* eine unter Abspaltung des Menthols verlaufende Selbstverseifung festgestellt, an welche sich die B. stickstoffaktiver Betaine anschloß:

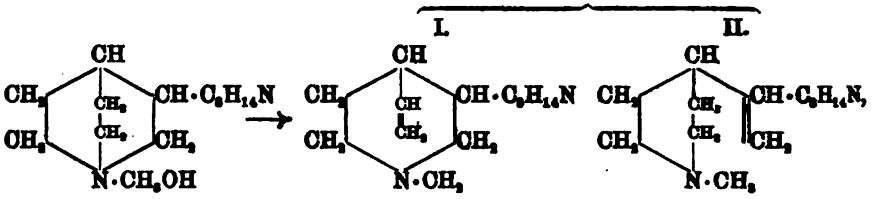


Das höher schm. Jodid lieferte eine links-, das tiefer schm. eine ebenso stark rechtsdrehende Lsg., die — wie zu erwarten stand — nach einigen Tagen inaktiv wurden. — Die Betaine aus den Äthylverbb. waren nicht rein zu erhalten, während aus dem niedrigeren Homologen, das *N-Methyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester*, ein schön krystallisiertes, später genau zu beschreibendes Betain resultierte. — Auch bei dem *Additionsprod. von Jodessigsäure-l-menthylester und Methylisobutylbenzylamin* zeigten sich Anzeichen von Stereoisomerie: das eine Salz war fest, krystallisierte gut u. besaß ein $[\alpha]_D$ = —28,9°, das andere war zwar ebenfalls aktiv, blieb jedoch amorph und ließ sich nicht vollständig reinigen.

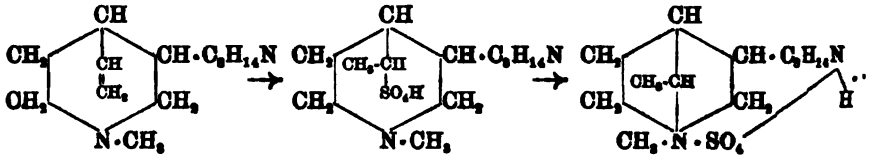
Zur Umwandlung in den *Jodessigsäure-l-menthylester*, $C_{12}H_{21}O_2J$, wurde die analoge Chlorverb. (EINHORN, JAHN, Arch. der Pharm. **240**. 646; C. **1903**. I. 399) in alkoh. Lsg. 3 Stdn. mit KJ gekocht; Ausbeute 75% der Theorie. Öl; Kp_{22}. 165°; $[\alpha]_D^{20}$ = —47,29°; färbt sich beim Aufbewahren braun; lieferte mit Kairolin, Methyläthylanilin u. -p-toluidin dickflüssige, nicht krystallisierbare Additionsprodd., mit Isokairolin ein durchsichtiges Glas; mit *Methyläthylisobutylamin* (u. anscheinend auch mit Äthylpropylisobutylamin) entstanden infolge einer „Ausweichreaktion" die Jodhydrate der tertiären Basen, von denen das erstere, aus Aceton umkrystallisiert, bei 132° schm. — Die Vereinigung des Jodessigsäure-*l*-menthylesters mit dem Methylisobutylbenzylamin ergab den *Methylisobutylbenzylammoniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_{24}H_{40}O_2NJ$, innerhalb 3 Tage als zähe M.; krystallinisches Pulver aus Aceton + Ä., bezw. Methylal; sers. sich bei 151,5°; $[\alpha]_D$ = —28,97°. In den Mutterlaugen fand sich ein in Ä. unl., bräunliches, amorphes Salz, das optisch inaktiv war, obwohl es beim Erwärmen mit KOH Menthol abspaltete. — Die Anlagerung des Jodessigsäure-*l*-menthylesters an das N-Äthyltetrahydroisochinolin muß unter Kühlung vorgenommen werden; aus der Aceton-Essigesterlsg. des Prod. erhält man beim fraktionierten Fällen mit Ä. zunächst kleinschuppige Kryställchen, die sich bei 172—173° sers.; durch mehrfaches Umlösen aus Methylal erhöht sich

der Zers.-Punkt auf 183° u. das $[\alpha]_D$ auf = —44,87°. — Aus den Mutterlaugen fällt Ä. feinpulverige Kryställchen, deren Zers.-Punkt sich durch Umkrystallisieren von 148° auf 153° emportreiben läßt; $[\alpha]_D$ = —14,54°. — Beide *N-Äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure l-menthylester* werden von Alkalien leicht verseift, die sich bildenden Prodd. konnten indessen von anorganischen Beimengungen nicht befreit werden. — Von den entstehenden Betainen zers. sich das aus dem hochschm. Jodid bei 232°, das aus dem tiefschm. Jodid gegen 223°. — Die Selbstverseifung der stereoisomeren Ammoniumbasen, die beim Schütteln der alkoh. Jodidlsg. mit feuchtem Silberoxyd eintrat, lieferte die Betaine ebenfalls in amorpher Form; in alkoh. Lsg. drehte das Derivat des Jodids vom Zers.-Punkt 153° +0,21°, das aus dem Jodid vom Zers.-Punkt 183° dagegen —0,19°; nach 2-tägigem Stehen waren die Lsgg. beider inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 456—63. 22/2. [11/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Konstitution der α- und β-Methylsparteine und des Isosparteins.* Die Zers. des *α-Methylsparteiniumhydrats* in α- u. β-Methylspartein kann sich in folgender Weise vollziehen:

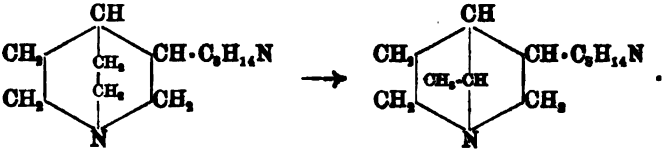


ohne daß es zur Zeit möglich ist, jedem Isomeren die ihm zukommende Konstitution zuzuerteilen. Die Isomerisierung der α-Methylsparteinsalze in Isosparteinderivate läßt sich bei beiden Formeln leicht erklären. Erteilt man z. B. dem α-Methylspartein die Formel I., so ist anzunehmen, daß bei der Einw. von W. auf das Dijodhydrat dieser Base eine Dissoziation des Salzes eintritt, wobei eine teilweise Anlagerung von HJ an die Doppelbindung (das J an das tertiäre C-Atom) stattfindet, unter B. des Jodhydrats einer jodierten Base, welche durch KOH in das Isosparteinjodmethylat verwandelt wird. In analoger Weise dürfte sich die B. des letztgenannten Salzes bei der Zers. des α-Methylsparteindijodhydrats durch Alkali erklären lassen. Auch die Isomerisierung des α-Methylsparteinsulfats in Isosparteinsulfomethylat dürfte in gleicher Weise verlaufen:



Aus BaJ_2 u. dem Sulfomethylat entsteht dann das Jodhydrat des Isosparteinjodmethylats.

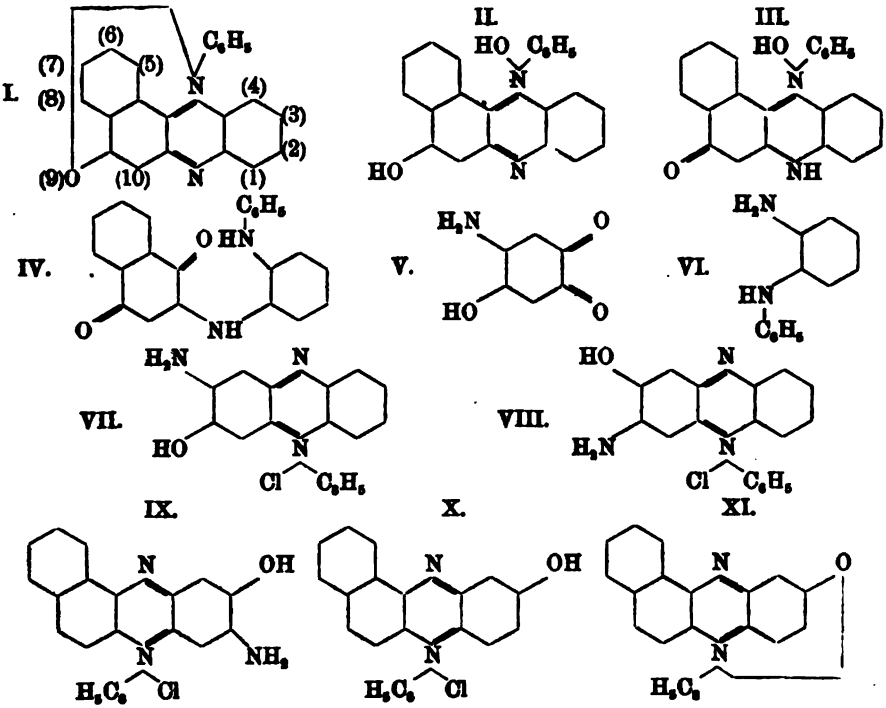
Das Isospartein leitet sich demnach vom Spartein durch die Umwandlung eines Piperidinringes in einen Pyrrolidinring ab:



Diese Isomerisierung bildet einen direkten Beweis für die Ggw. von wenigstens einem Piperidinkern im Spartein. Die Unfähigkeit des β-Methylsparteins zur Isomerisierung muß wahrscheinlich mit der Annahme erklärt werden, daß diese Base sich nicht durch Sprengung eines Piperidinkerns, sondern eines anderen Kernes bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 79—82. [13/1.*].) DÜSTERBEHN.

F. Kehrmann und **R. Schwarzenbach**, *Zur Kenntnis der Prasindone.* Als „Prasindone" hat KEHRMANN die (blaugrün bis grün gefärbten) inneren Anhydride von solchen Oxyazoniumbasen bezeichnet, bei welchen die OH-Gruppe in p-Stellung zum Azinstickstoff steht; am besten untersucht sind bisher das Dinaphthoprasindon (KEHRMANN, SUTHERST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 946; C. **99**. I. 1036) und das 3-Dimethylaminophenonaphthoprasindon (KEHRMANN, AEBI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 932; C. **99**. I. 1033). — Das letzterem zugrunde liegende *Phenonaphthoprasindon* (I.) ist nur in Form eines *Hydrats* (blaugrüne, in W. etwas l. Nadeln) bekannt, das sich leicht in ein Isomeres (rotbraune, in Bzl. l. Prismen) verwandelt. Die Konstitution dieser beiden Hydrate ist früher durch die Formeln II. und III. ausgedrückt worden, von denen die letztere jedoch durch IV. zu ersetzen sein dürfte, da die Verb. keine basischen Eigenschaften hat und auch im übrigen mehr das Verhalten eines offenen Anilinochinonderivats zeigt.

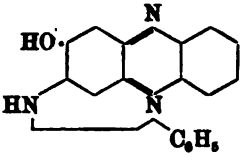
Die *Kondensation des 4-Amino-5-oxybenzochinons-(1,2)* (V.) *mit o-Aminodiphenylamin* (VI.) bei Ggw. von HCl konnte sowohl zum Azoniumsalz VII., wie auch zu dem Isomeren VIII. führen; daß die Rk. jedoch unter den von Vff. innegehaltenen Bedingungen fast quantitativ in letzterer Richtung verläuft, ließ sich durch Entamidieren beweisen. Die Entfernung der Aminogruppe hätte, falls Formel VII. für das Hauptprod. zutraf, zu dem sehr beständigen Chlorhydrat des Aposafranons



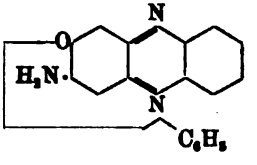
führen müssen, während in Wirklichkeit ein äußerst unbeständiges Prasindon erhalten wurde, dessen Isolierung in reinem Zustande nicht gelang. — Die *Kondensation des Aminooxybenzochinons* V. *mit 1-Amino-2-anilinonaphthalin* [*N²-Phenylnaphthylendiamin-(1,2)*], $NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$, ergab das 2-Oxy-3-amino-N-phenylphenonaphthazoniumchlorid (IX.), aus welchem durch Eliminieren der NH_2-Gruppe das Chlorid X. entstand. Aus diesen Salzen durch Abspaltung von HCl die entsprechenden Prasindone darzustellen, gelang nicht; doch existiert ein dem Prasindon XI. zugehörendes, recht beständiges Hydrat. — Die Entstehung prasindonartiger Anhydride muß nach diesen Erfahrungen an weit engere konstitutionelle Bedingungen gebunden sein, als die B. der isomeren Rosindone.

2-Oxy-3-amino-N-phenylphenazoniumchlorid (VIII.) entstand bei 3-stdg. Kochen von 4-Amino-5-oxybenzochinon-(1,2) mit o-Aminodiphenylaminchlorhydrat u. verd. HCl in A.; dunkelbraunrote Krystalle aus A.; in h., sehr verd. HCl. unzers. l., in W. dagegen nur unter partieller Hydrolyse mit gelblich blutroter Farbe. — Das *isomere Chlorid* VII. des von O. Fischer und Hepp (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3435; C. 1905. II. 1500) aus Aposafranon + $NH_2 \cdot OH$ erhaltenen *2-Aminoaposafranons* findet sich in nur geringer Menge in der Mutterlauge. — Aus der wss. Lsg. des Chlorids VIII. fällt $KHCO_3$ eine *Base* $C_{12}H_{10}ON_2$ (XII. oder XIII.); rotbraune Blättchen oder Nadeln aus Bzl., zers. sich oberhalb 300°; in W. u. Ä. fast unl., sll. in A., Eg., schwerer in Holzgeist und Bzl.; die dichroitische Lsg. in k., kons. H_2SO_4 erscheint im durchfallenden Licht in dünner Schicht olivengrün, in dicker purpurrot, nach Wasserzusatz rot, dann orange. — Ein wahrscheinlich von XII. absuleitendes *Diacetylderivat*, $C_{16}H_{17}O_3N_2$, entstand beim Erwärmen der Base mit Acetanhydrid + Na-Acetat; dunkelgrüne, violett schimmernde Nadeln aus Methylalkohol, die sich bei etwa 290° zers.; unl. in k. W., verd. Laugen, wl. in sd. W. mit grüngelber Farbe, ll. in A. mit olivengrüner, in verd. S. mit orangegelber Farbe, in letzteren unter B. ziemlich beständiger wasserl. Salze; Lsg. in kons. H_2SO_4 rotbraun, nach Zusatz von Eis goldgelb. — Behufs Eliminierung der NH_2-Gruppe wurde das Chlorid VIII. in schwefelsaurer Lsg. diazotiert und dann die dunkelblutrote Lsg. in A. eingegossen. — Von den *2-Oxy-N-phenylphenazoniumsalzen* bildet das Nitrat rotbraune, glitzernde Kryställchen, die in W. mit gelbroter Farbe und — im Gegensatz zu den isomeren Aposafranonsalzen — ohne merkliche Hydrolyse l. sind. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{11}ON_2)_2PtCl_6$. Dunkelbraunrote Kryställchen, in W. mit gelbroter Farbe merklich l.; die dichroitische Lsg. in kons. H_2SO_4 ist in dicker Schicht rot, in dünner olivengrün, nach Eiszusatz gelblichrot gefärbt. — Die Lsg. des Nitrats färbt sich auf Zusatz von Na_2CO_3 oder NH_3 blau infolge Freiwerdens der *Base* XIV., die sich schon nach einiger Zeit unter Ausscheidung grüner Flocken zers.

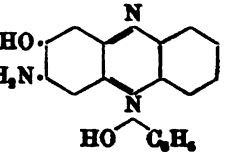
XII.



XIII.



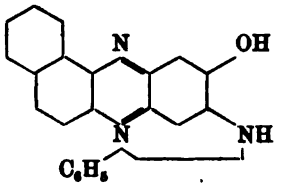
XIV.



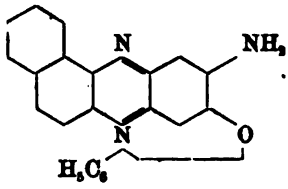
Bei der Kondensation des 4-Oxy-5-aminobenzochinons-(1,2) mit 2-Anilinonaphthylamin-(1) in Ggw. von HCl entstehen neben *2-Oxy-3-amino-N-phenylphenonaphthazoniumchlorid* (IX.) reichliche Mengen eines braunschwarzen, amorphen Nebenprod., das beim Extrahieren mit sd. W. + einigen Tropfen HCl ungel. bleibt. Das aus den blutroten Auszügen mittels kons. HCl fällbare Chlorid scheidet sich aus A. in bronzeglänzenden oder metallgrünen Blättchen ab, die dem isomeren

2-Aminoisorosindonchlorid von O. FISCHER und ARNTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3807; C. **1907**. I. 120) sehr ähnlich sind. Letzteres Salz war übrigens in den erwähnten Nebenprodd., sowie in den Mutterlaugen nicht nachzuweisen, obwohl es bei der Kondensation ebenfalls hätte entstehen können. — Das Chlorid XI. ist in sd. W. und A. mit gelb- bis blutroter Farbe l.; die alkoh. Lsg. fluoresziert stark ziegelrot. Alkalien fällen die *Base* $C_{22}H_{15}ON_3$ (XV.) als in W. unl. Nd.; dunkelbraune Nadeln oder Körner aus A., die sich oberhalb 320° zers.; die violette Lsg. in kons. H_2SO_4 wird auf Zusatz von Eis blau, dann rotviolett, schließlich braunrot, worauf sich unter Entfärbung der Fl. das Sulfat als rotbrauner, krystallin. Nd. ausscheidet. — Das *isomere 2-Aminoisorosindon* (XVI.) schm. dagegen bei 242°; seine violettblaue Lsg. in kons. H_2SO_4 wird auf Eiszusatz grün, bezw. in dicker Schicht purpurrot, dann rot mit schwacher Fluorescenz; es liefert beim Entamidieren das violette *Isorosindon*, während aus der Base XV. hierbei das grünlichblaue Hydrat eines neuen Naphthoprasindons (vgl. weiter unten) gewonnen wird. — *N-Acetylderivat der Base* XV. Blauschwarze Nadeln (aus Nitrobenzol) der Zus. $C_{24}H_{17}O_2N_3$;

XV.



XVI.



F. 242°; unl. in W., verd. Laugen, wl. mit schmutzig violettroter Farbe in A., leichter in h. Nitrobenzol (Lsg. in der Hitze grün, beim Erkalten rotbraun); ll. mit orangegelber Farbe in verd. HCl; die fast schwarze Farbe der Lsg. in kons. H_2SO_4 geht auf Eiszusatz über Violett und Fuchsinrot in orangerot über. Das Chlorid ist in k. W. swl., leichter in h. W. mit rötlichgelber Farbe und deutlicher Fluorescenz; Alkalien fällen die Base in dunkelrotbraunen Flocken, die sich beim Erhitzen in ein graues, krystallinisches Pulver verwandeln. — Das durch Entamidieren von IX. gewonnene *2-Oxy-N-phenylnaphthophenasoniumchlorid* (X.) bildet rotbraune, schon in k. W. mit dunkelorangeroter Farbe ll. Kryställchen; die Lsg. schmeckt bitter und scheint nicht zu fluorescieren; im Gegensatz zum isomeren Isorosindonchlorid wird das Salz vom W. demnach überhaupt nicht oder doch nur wenig hydrolysiert. — Nitrat, $C_{22}H_{15}O_4N_3$. Gelbrote Nädelchen. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{15}ON_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Ziegelroter, krystallinischer Nd.; fast unl. in W. — Soda fällt aus der wss. Lsg. des Chlorids die freie *Base*, $C_{22}H_{15}O_2N_3$, in grauen Nädelchen aus, die sich beim Umkrystallisieren aus der grünblauen Lsg. in verd. A. in fast schwarze Nadeln verwandeln; fast unl. in k. W., Bzl., Ä., etwas l. (mit blauvioletter Farbe) in sd. W.; bildet auch mit sehr schwachen SS. orangefarbene Salze. Die Verb. erleidet bei 180—200° keinen Gewichtsverlust und geht auch auf andere Weise nicht in ein prasindonartiges Anhydrid über; sie dürfte demnach das dem Chlorid X. entsprechende Hydroxyd sein, wenn auch der Unterschied in der Färbung zwischen Base und Salzen hier ungewöhnlich groß ist. — Wird die Base mit Acetanhydrid + Na-Acetat erwärmt, so geht sie mit gelber Farbe u. starker hellgelber Fluorescenz in Lsg.; das entstandene *o-Acetylderivat* wurde in Form des Pt-Salzes, $(C_{24}H_{17}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$, analysiert; ziegelrotes, in k. W. wl. Krystallpulver; die schwarzblaue Lsg. in kons. H_2SO_4 wird beim Zugeben von Eis dunkelgrün, dann orangegelb; Ammoniak färbt die goldgelbe wss. Lsg. der Salze unter Abspaltung der Acetylgruppe schnell violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 472—81. 22/2. [27/1.] Mülhausen i. E. — Genf. Lab. von PICTET.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Max Ohm, *Das Pfeilgift Curare.* Vf. beschreibt die von den Indianern des tropischen Südamerikas angewendete Herstellungsweise des Curare (Urari). Ferner teilt er die Untersuchungsresultate einiger Sorten davon mit, die er selbst im Lande gesammelt hat: Kalabasse I. Eine hellbraune, nach einiger Zeit dunkler werdende, gallertartige M., welche beim Erwärmen dünnflüssig wurde. In W. waren 70% l., vom Rückstand noch 20% in verd. A. U. Mk. waren im Rückstand Teile von Rinden und Blättern erkennbar. Die Asche betrug 9%, der Alkaloidgehalt 8%. — Kalabasse II., 2 Jahre alt. Dunkelbraune, fast schwarze M., die sich gegen W. und A. ebenso verhielt wie I., aber längere Zeit zur Lsg. brauchte. Es enthielt 10% Asche, 10,5% Alkaloide. — Topfcurare, in einem kleinen, mit Palmbast verbundenen Topf aus rotem Ton befindlich, angeblich von Cassiquare am oberen Orinoco. Der Inhalt bestand aus einer dunklen, krümeligen M., von der sich ca. 50% in W. löste und ein großer Teil des Rückstandes mit gelber Farbe in w. A. (Apoth.-Ztg. **23**. 113. 8/2.) HEIDUSCHKA.

E. F. Harrison, *Bemerkungen über die Bestandteile von Combretum Sundaicum.* Vf. hat die malaiische Antiopiumpflanze Combretum Sundaicum untersucht. Prüfung der rohen Droge. 1. Blätter. Alkaloide waren nicht vorhanden, dagegen ein grünes, amorphes Harz, das sich auch in den mit Weinsäurelsg. ausgezogenen Blättern wiederfand. Bei einer Probe konnte Vf. aus der äth. Ausschüttlung der alkal. Lsg. des Rückstandes der weinsauren Auszüge eine purpurrote, in Essigsäure l. amorphe Substanz isolieren. 2. Stengel. Sie enthielten keine Alkaloide, aber ein ähnliches Harz wie die Blätter. Außerdem noch eine durch S. auffallende, in Ä. unl., amorphe, braune Substanz (*C*), die teilweise in A., fast ganz in wss. NH_3 l. war. — Prüfung der gerösteten Droge. Vf. beschreibt zuerst genau den Prozeß der Röstung. Die Unters. ergab nur ein Harz, das dasselbe der Rohdroge zu sein schien. Weiter untersuchte Vf. eine Abkochung einer Mischung der gerösteten Blätter und Stengel, wie sie ursprünglich besteht. Er isolierte daraus 0.676% (auf die Droge bezogen) eines braunen, amorphen, fast geschmacklosen Pulvers *A*, das l. in A. und Alkalien, unl. in Ä. war und wenig Asche hinterließ; 0,234% Harz *B*, ähnlich dem schon erwähnten; 0,27% eines braunen Pulvers *C*, das teilweise mit *A* identisch war, der in A. unl. Teil davon löste sich zum Teil in wss. NH_3. Der alkoh. Extrakt *D* des mit Soda eingedampften Rückstandes enthielt Tannin und Farbstoffe und Salze organischer SS. Glucoside konnten in dem Dekokt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die vom Dekokt zurückgebliebene Droge enthielt viel Harz *B*. — Abkochung der rohen Droge. Sie enthielt ein braunes, amorphes, in A. und h. verd. H_2SO_4 unl., in NH_3 und NaOH wl. Pulver, dessen Asche alkalisch und Fe-haltig war; ferner das Harz *B* und schließlich eine fast ganz in A. und völlig in NH_3 l. Substanz, die wahrscheinlich eine Mischung zweier von 3 Bestandteilen des Pulvers *C* war, ein Teil davon war identisch mit *A*. Der alkoh. Extrakt enthielt Tannin. Die Unters. der ungerösteten Droge auf Glucoside fiel positiv aus, der alkoh. Auszug und der wss. Aufguß enthielten FEHLINGsche Lsg. reduzierende Stoffe. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 52—54. 18/1.) HEIDUSCHKA.

J. Stoklasa, unter Mitwirkung von **E. Ernest** und **K. Chocensky**, *Über die aerobe und anaerobe Atmung erfrorener Zuckerrübenpflanzen.* Vff. teilen die Resultate von Unters. über die Intensität der aeroben u. anaeroben Atmung erfrorener Pflanzenorgane mit. Die Verss. wurden mit Zuckerrüben u. Kartoffeln ausgeführt.

Der Atmungsprozeß erstreckt sich nach dem Erfrieren nur auf einige Tage. Das Blattwerk der Zuckerrübe atmet in aerobem Zustande viel energischer als in anaerobem Zustande. Das gefrorene Blattwerk der Zuckerrübe atmet viel energischer als die Wurzeln. Die anaerobe Atmung der gefrorenen Pflanzenorgane steht zu der aeroben Atmung fast in demselben Verhältnis wie bei den nichtgefrorenen Pflanzenorganen. Im weiteren Verlauf der Unterss. konnten Vff. die Resultate von PALLADIN u. KOSTYTSCHEW (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 214—39; C. **1906**. II. 616) über die B. von A. bei der anaeroben Atmung der Samenpflanzen bestätigen. Zymase u. Lactacidase werden durch das Gefrieren nicht zerstört. Vff. folgern aus ihren Verss., daß die anaerobe Atmung der erfrorenen Organe der Samenpflanzen der Zuckerrübe, sowohl des Blattwerkes als auch der Wurzel, sowie der Knollen der Kartoffeln eine alkoh. Gärung ist. Zwecks Abtötung der Pflanzenorgane durch niedrige Temperaturen benutzten Vff. die Methodik von PALLADIN u. KOSTYTSCHEW (l. c.). (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 273—80. Febr. Prag. Versuchsstation für Zuckerind.) BRAHM.

L. Grimbert, *Über ein thermolösliches, sog. Bence-Jones-Albumin.* Nach VILLE und DERRIEN gibt es ein BENCE-JONES-Albumin garnicht, sondern nur eine Rk. von BENCE-JONES, die bei verschiedenen albuminoiden Substanzen zutrifft. Vf. berichtet über das Verhalten eines Harns, welcher 5,56 g NaCl u. 3,52 g thermolösliches Eiweiß pro l enthielt u. deutlich sauer reagierte. In seinen Eigenschaften gleicht dieses Albumin am meisten dem von MOITESSIER (Comptes rend. Soc. Biol. **1904**. 498) beschriebenen, während es sich von dem von PATEIN u. MICHEL (Journ. Pharm. et Chim. [6] **20**. 49; C. **1904**. II. 467) studierten Eiweißkörper durch die Löslichkeit des HNO_3-Nd. in der Hitze, durch die unvollständige Koagulation bei 60° in Ggw. von 90%ig. A. und durch die unvollständige Koagulation bei 100° nach vorausgegangener Neutralisation unterscheidet. Während ferner das von VILLE und DERRIEN (Comptes rend. Soc. Biol. **1907**. 679) beschriebene thermolösliche Albumin sich nach der Neutralisation in der Hitze nicht mehr koaguliert u. in Ggw. von NaCl seine ursprünglichen Eigenschaften wieder annimmt, wird das vom Vf. untersuchte Albumin im letzteren Falle völlig koaguliert, ohne sich in der Siedehitze wieder zu lösen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 97—101. 1/2.) DÜSTERBEHN.

St. Saski, *Über anaerobe Mikroben in normalen Körpergeweben.* Vf. versuchte, durch eingehende Unterss. an gesunden Meerschweinchen u. Mäusen zu ermitteln, ob normale Körpergewebe auch lebensfähige, streng anaerobe Mikroben beherbergen können. Zur Kultivierung der in den Geweben enthaltenen Anaeroben hat sich Vf. hauptsächlich der sich aus den Unterss. von TAROZZI u. WRZOSEK ergebenden Methoden bedient. Es gelang Vf., aus Leber, Milz, Nieren, Mesenterialdrüsen, Lunge, Bronchialdrüsen, Knochen u. Muskeln 39 Bakterienstämme u. 2 Schimmelpilze zu züchten. Davon waren fakultative Anaeroben 21 Stämme = 53,8%, strenge Anaeroben 10 Stämme = 25,6% u. strenge Aerobien 8 Stämme = 20,5%. In einem Falle waren es außerordentlich kleine Streptokokken, in allen übrigen Fällen verschiedenartige Stäbchen. Sämtliche Keime erwiesen sich als nichtpathogen für Mäuse. Die Verss. stützen die Behauptung, daß die Gewebe eines normalen Organismus nicht immer keimfrei sind. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 255 bis 258. April 1907. Krakau. Jagellonische Univ. Inst. f. allgem. u. exper. Pathol.) BRAHM.

Florence, *Das Blut und die roten Urine.* (Fortsetzung von Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 49; C. **1907**. II. 641.) Vf. versucht, aus den bei einer Anzahl von Krankheiten (Cirrhose, Pneumonie etc.) auftretenden roten Urinen die färbenden Pigmente zu trennen und zu identifizieren. Durch Unters. von normalem Urin

ließ sich eine Methode zur Gewinnung von *Urocarmin* und *Uronigrin* ausarbeiten und feststellen, daß diese Farbstoffe nur in Spuren in den Bluturinen vorkommen. *Urobilin* läßt sich leicht aus den sauren Urinen mit Essigester ausschütteln und spektroskopisch nachweisen. Die Unters. wird fortgesetzt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 145—51. 16/2.) LÖB.

A. Bach, *Zur Kenntnis der in Tyrosinase tätigen Peroxydase.* Nach früheren Verss. des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2126; C. **1906**. II. 260) besteht die *Tyrosinase* ähnlich der gewöhnlichen Oxydase aus einer durch H_2O_2 ersetzbaren *Oxygenase* u. einer *Peroxydase*. Daß CHODAT (Arch. Sc. phys. et nat. Genève **23**. 265; C. **1907**. II. 77) zu dem entgegengesetzten Resultat kommt, daß nämlich H_2O_2 hemmend auf die Tyrosinase wirke, liegt daran, daß CHODAT zu konz. H_2O_2-Lsgg. angewandt hat, welche auch nach Angabe des Vf. tatsächlich von schädlichem Einfluß sind. Daß die Wrkg. der Tyrosinase durch passend verd. H_2O_2-Lsgg. beschleunigt wird, ist neuerdings durch v. FÜRTH u. JERUSALEM (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 131; C. **1907**. II. 928) bestätigt worden. — Zur quantitativen Best. der *Melaninbildung aus Tyrosin durch Tyrosinase* eignet sich folgende Titrationsmethode mit $KMnO_4$: 10 ccm des auf das 10 fache verd. tyrosinasehaltigen Saftes werden mit 10 ccm Tyrosinlsg. (0,05% Tyrosin und 0,04% Na_2CO_3 enthaltend) und 30 ccm W. zusammengebracht, nach 24 Stdn. mit 1 ccm 10%ig. H_2SO_4 angesäuert und mit 0,002-n. $KMnO_4$-Lsg. zur Entfärbung titriert. Die zur Entfärbung der ursprünglich bräunlichen Enzymlsg. erforderliche Zahl von ccm wird in Abzug gebracht. Drei verschiedene Säfte aus Russula delica (I. aus jungen Pilzen, II. aus etwas geschädigten und III. aus bereits in Fäulnis übergegangenen Pilzen gewonnen) verbrauchten so 37,8, bezw. 13,6 und 8,3 ccm $KMnO_4$-Lsg. Die Färbung vor Zusatz der $KMnO_4$-Lsg. war tiefschwarz (mit schwarzem Sediment), bezw. schwarzviolett u. dunkelbraun. Wurde jedem Reaktionsgemisch von vornherein 1 ccm 0,05-n. H_2O_2-Lsg. zugesetzt, so waren auch die aus Saft II. u. III. nach 24 Stdn. tintig schwarz. Nachdem zwecks Zerstörung von überschüssigem H_2O_2 1 ccm Katalaselsg. zugegeben war, wurden die Fll. titriert u. verbrauchten nunmehr 37,3, 26,7 u. 23,2 ccm $KMnO_4$-Lsg. Saft I. war also in seiner Wrkg. nicht beeinflußt, die des Saftes II. verdoppelt, die von III. fast verdreifacht. H_2O_2 wirkt demnach auf die Tätigkeit der Tyrosinase umso mehr fördernd, je schwächer die ursprüngliche Enzymlsg. ist, offenbar weil die Schwächung der Tyrosinase auf eine teilweise Vernichtung der Oxygenase zurückzuführen ist. Nach 6 Wochen langem Aufbewahren des Saftes II. bei Ggw. von Toluol hatte derselbe die Fähigkeit, für sich Tyrosin zu oxydieren, fast ganz eingebüßt, während er nach Zusatz von H_2O_2 nahezu unveränderte Wirksamkeit zeigte.

Eine teilweise *Trennung zwischen Oxygenase und Peroxydase* kann ferner durch Schütteln mit $MgCO_3$ erreicht werden; es scheint dabei eine wl. Verb. zu entstehen, welche von den Bestandteilen der Tyrosinase beträchtlich mehr Peroxydase als Oxygenase zurückhält: Wss. Auszüge des $MgCO_3$-Schlammes sind an sich fast inaktiv gegenüber Tyrosin, färben dagegen rasch tiefschwarz bei Ggw. von H_2O_2. Ähnlich verhält sich eine wss. Lsg. des Nd., welchen man durch Eintragen des Saftes in die 5-fache Menge CH_3OH erhält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 216—20. 8/2. [9/1.] Genf. Privatlab.) MEISENHEIMER.

A. Bach, *Über die Wirkungsweise der Tyrosinase.* (Vgl. das voranst. Ref.) 300 ccm aus frischen Pilzen (Russula delica) gewonnener Saft wird mit A. gefällt, der Nd. abgesaugt, getrocknet und mit 300 ccm W. verrieben. Von der klar filtrierten Lsg. werden 0,5—20 ccm zu je 10 ccm Tyrosinlsg. (0,05% Tyrosin und 0,04% Na_2CO_3) gegeben u. mit W. auf 50 ccm aufgefüllt. Nach 24, bezw. 48 Stdn. erfolgt die Best. durch Titration mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. — Aus den

Verss. geht hervor, daß die Menge des Reaktionsprod. mit der Fermentmenge, aber langsamer als diese, anwächst, und daß die Rk. um so rascher zum Stillstand kommt, je größer die Fermentkonzentration ist. — Aus einer Reihe ähnlich angeordneter Verss. ergibt sich, daß die *Melaninbildung* in den Anfangsstadien schneller zunimmt als die Fermentkonzentration; nach 6 Stdn. ist die Wrkg. der Fermentkonzentration proportional, später wächst der Umsatz langsamer als die Fermentkonzentration. Fermentmenge u. Reaktionszeit sind in den mittleren Stadien einander umgekehrt proportional. Bei steigenden Tyrosin- und gleichbleibenden *Tyrosinase*mengen sind die Reaktionszeiten den Substratkonzentrationen umgekehrt proportional. Aus allem folgt, daß die Tyrosinase in ihrer Wirkungsweise unzweifelhaft dem Massengesetz gehorcht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 221—25. 8/2. [9/1.] Genf. Privatlab.) MEISENHEIMER.

A. Bach, *Über das Verhalten der Peroxydase gegen Licht.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 230; C. **1907**. I. 573.) *Peroxydase*extrakt wurde im verschlossenen Kolben der Einw. direkten Sonnenlichts ausgesetzt und von Zeit zu Zeit 20 ccm davon mit 1 g Pyrogallol in 50 ccm W. und 30 ccm 1%ig. H_2O_2-Lsg. zusammengegeben. Der nach 24 Stdn. entstandene *Purpurogallin*nd. wurde zur Wägung gebracht. — Unter dem vereinigten Einflusse von Luftsauerstoff u. Licht findet eine langsame Abnahme der Aktivität der Peroxydase statt, indem die Purpurogallinbildung nach 76 stdg. Belichtung von 0,227 auf 0,183 g zurückging. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 225. 8/2. [9/1.] Genf. Privatlab.) MEISENHEIMER.

A. Bach, *Über den Stickstoffgehalt der Oxydationsfermente.* Ein wiederholt umgefälltes *Peroxydase*präparat aus Meerrettichwurzeln entwickelte beim Erhitzen mit Ätzkali NH_3 und Pyrrol; der Stickstoffgehalt der Peroxydase war nach der LASSAIGNEschen Probe leicht nachweisbar. TSCHIRCH und STEVENS (Arch. der Pharm. **243**. 7; C. **1905**. II. 408) waren für die *Oxydase* (*Laccase*) zu abweichenden Ergebnissen gekommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 226—27. 8/2. [9/1.] Genf. Privatlab.) MEISENHEIMER.

Jacques Loeb, *Wann ist eine Zuckerlösung für die Eier von Strongylocentrotus isotonisch?* Fortsetzung der Diskussion mit DELAGE (cf. S. 275. 541), in der nachgewiesen wird, daß des letzteren Verss. keine neuen Ergebnisse und Bedingungen gegenüber den des Vfs. gebracht haben. Die von DELAGE benutzte Zuckerlsg. mit Ammoniumtannat war ebenso hypertonisch wie die vom Vf. benutzte; nicht isotonisch, wie DELAGE annimmt. Im übrigen bestätigen die Verss. von DELAGE die des Vfs. Einzelnes cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 246—49. [3/2.*].) LÖB.

Doyon u. Cl. Gautier, *Veränderungen des Blutes nach Injektionen von Atropin oder Pepton durch den Gallengang.* Bei Injektion von Atropin (0,01 g pro 1 kg Tiergewicht) in den Gallenkanal wird die Nichtkoagulierbarkeit des Blutes und eine Erniedrigung des arteriellen Blutdruckes veranlaßt. Bei venöser Injektion wirkt das Atropin erst in hohen Dosen (0,1 g pro 1 kg). Ähnlich wirkt Pepton (WITTE) in sehr geringen Mengen (bis 0,005 g pro 1 kg) auf Koagulierbarkeit und Blutdruck bei Einführung in den Gallenkanal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 191. [27/1.*].) LÖB.

Richard Blumenthal, *Über die erythrolytische Rolle der Milz bei den Fischen.* Die Milz der Fische ist unter normalen Verhältnissen der Ort der Zerstörung der roten Blutkörperchen. Ihre Beziehung zur B. der weißen Blutkörperchen bedarf noch weiterer Aufklärung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 190—91. [27/1.*].) LÖB.

Manfred Bial, *Versuche über die Abscheidung gebundener Glucuronsäure in die Galle.* Im Anschluß an einen früher geleisteten Nachweis der Ausscheidung von an Menthol gebundener Glucuronsäure mit der Galle zeigen die Verss., daß der Übertritt gebundener Glucuronsäure in die Galle eine spezifische Sekretion darstellt, und daß auf diesem Wege unter Umständen beträchtliche Mengen der gepaarten S. der Ausscheidung durch den Harn entzogen werden. (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 751—56. 8/2. [21/1.] Berlin. Speziell-physiolog. Abt. des physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

E. A. von Willebrand, *Über den Stoffwechsel fettsüchtiger Menschen.* Bestst. der Kohlensäureabgabe im SONDÉN-TIGERSTEDTschen Respirationsapp. geben keine Bestätigung der Ergebnisse der Unterss. von JAQUET u. SVENSON (Ztschr. f. klin. Med **51**), wonach bei konstitutioneller Fettsucht die Steigerung der Verbrennungsprozesse während der Verdauung erheblich kleiner und von kürzerer Dauer ist als bei gesunden Personen. Vf. kommt auf Grund seiner Beobachtungen vielmehr zu dem Schluß, daß die Steigerung der Verbrennungsprozesse im Körper nach Nahrungsaufnahme bei Fettsüchtigen ebenso intensiv und von derselben Dauer ist wie bei Gesunden. (Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 152—61. 4/2. 1908. [15/7. 1907.] Helsingfors. Physiolog. Inst.) ABDERHALDEN.

J. Ignatius, L. Lund und O. Wärri, *Über den Einfluß der Außentemperatur auf die Kohlensäureabgabe beim ruhenden nüchternen Menschen.* Selbstverss. im Respirationskasten zeigen zwischen 17 und 26° eine Unabhängigkeit des durch die CO_2-Abgabe gemessenen Stoffwechsels von der Außentemperatur. Hingegen deuten die Verss. an, daß ein Minimum der CO_2-Abgabe bei einer bestimmten Außentemperatur eintritt. (Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 226—32. 8/2. 1908. [1/7. 1907.] Helsingfors. Physiolog. Inst.) ABDERHALDEN.

St. Welecki, *Beitrag zur Kenntnis der physiologischen Funktion der Nebenniere und des Adrenalins.* Das *Adrenalin* wirkt in erster Linie auf die vasomotorischen Zentren im verlängerten und im Rückenmark erregend. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 768—74. Juli 1907. Physiol. Inst. der Jagellonischen Univ.) MEISENHEIMER.

Luigi Carcano, *Über die Farbe der Jodlösung in Beziehung zur therapeutischen Wirkung.* Die violette Lsg. des J in $CHCl_3$ nimmt bei der Abkühlung die gelbbraune Farbe der alkoh. J-Lsg. an. Für die Ansicht, daß es sich bei diesen verschieden gefärbten Lsgg. um verschiedene Energiezustände des J handelt, spricht auch die verschiedene therapeutische Wrkg. dieser Lsgg., die violette Lsg. greift die Haut nicht an (vergl. CHASSEVANT, Soc. de Thérapeut. Séance, 27/12. 1905). (Boll. Chim. Farm. **47**. 5—7. Jan. 1908. [1907.] Mailand. Lab. d. Vf.) HEIDUSCHKA.

E. Louis Backman, *Die Wirkung der Milchsäure auf das isolierte und überlebende Säugetierherz.* (Cf. Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 5—101; C. **1907**. II. 1643.) Verschiedene frühere Unterss. der Muskeln und des Blutes von ruhenden und arbeitenden (tetanisierten) Tieren haben bewiesen, daß die Milchsäure (hauptsächlich die rechtsdrehende Fleischmilchsäure, daneben auch die d,l-Gärungsmilchsäure) ein normaler, physiologischer Bestandteil der Muskeln u. des Blutes ist, u. daß ihre Menge nach der Muskelarbeit vermehrt wird, wobei sie außerdem im Harn erscheinen kann. Die Experimente des Vfs. prüfen die Wrkg. der Milchsäure auf das isolierte, überlebende Kaninchenherz nach der LANGENDORFF-LOCKEschen Methode mit GÖTHLINscher Salzlsg. (0,63% NaCl, 0,025% $CaCl_2$, 0,05% KCl und 80% $NaHCO_3$) als Durchströmungsmittel. Dabei wurden, neben einer allgemeinen gefäßdilatierenden Kraft, zwei Wirkungen der Milchsäure auf das Herz wahrge-

nommen, eine muskellähmende Säurewirkung, namentlich bei niedrigen Konzentrationen der Milchsäure, und eine stimulative Wrkg. auf die motorischen Ganglien des Herzens bei konzentrierteren (0,25—0,5%ig) Lactatlsgg. Die Verss. bestätigen also die RANKEsche Hypothese, daß die Milchsäure eine Ursache der peripheren Ermüdung sei. (Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 162—96. 8/2. 1908. [3/7. 1907.] Upsala. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Carl Tigerstedt, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Digitalis und Strophantus auf den Kreislauf.* Messungen des Blutdrucks und des vom Herzen ausgetriebenen Sekundenvolumens ergaben, daß die durch Digitalin oder Strophantus bewirkte Drucksteigerung wesentlich von der Gefäßkontraktion verursacht wird. Die Rolle, die das Sekundenvolumen dabei spielt, ist wesentlich geringer und beschränkt sich im allgemeinen auf die erste Zeit nach der Injektion, bevor der Druck noch sein Maximum erreicht hat. Nach der Injektion tritt in den meisten Fällen eine zuweilen sehr bedeutende Zunahme der Herzarbeit ein. Diese nimmt indessen, schon bevor der Druck sein Maximum erreicht hat, ab, und die Arbeitsmenge, die zur Zeit des maximalen Druckes vom Herzen geleistet wird, ist in vielen Fällen sehr gering. Zwischen Digitalin und Strophantus hat in diesen Verss. kein bestimmter Unterschied nachgewiesen werden können. (Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 115—51. 4/2. 1908. [15/7. 1907.] Helsingfors. Phys. Inst.) ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

I. V. S. Stanislaus, *Kefir und seine Zubereitung.* Vf. beschreibt eingehend verschiedene Darstellungsverff. von Kefir. Dabei sind folgende Punkte zu beachten: Es muß frische, abgerahmte und abgekochte Milch verwendet werden, auch ist es vorteilhaft, ab und zu etwas Lactose der Milch zuzufügen, weil sich dann mehr A. u. CO_2 bildet, und die Eiweißstoffe leichter peptonisiert werden. Vergleichsanalysen von Kuhmilch u. von daraus bereitetem, 24 Stunden altem Kefir ergaben folgende Werte für je 100 Teile:

	$D^{15,4}$	Albuminate	Casein	Albumin	Acidalbumin	A.
Kefir:	1,032	4,150	2,760	0,680	0,300	0,490
Kuhmilch:	1,030	4,080	—	—	—	—

	Milchsäure	CO_2	Lactose	Fett	Asche
Kefir:	0,520	0,045	2,050	Spuren	0,630
Kuhmilch:	—	Spuren	4,923	3,701	0,622

Die Milch reagierte schwach alkal., der Kefir schwach sauer. — Eisenkefir wird durch Hinzufügen von milchsaurem Fe, Pepsinkefir durch Hinzufügen von Pepsin bereitet. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 20—25. Jan. 1908. [Sept. 1907.] Vortr. vor d. wiss. Abt. d. Am. Pharm. Ges.) HEIDUSCHKA.

A. Nestryljaew, *Einfluß der Bearbeitung der Butter auf ihre Haltbarkeit.* Die Wertschätzung der Bearbeitungsmethoden hat sich nach der auf 100 Teile Trockensubstanz kommenden Menge der Stoffe, die den Mikroorganismen Nahrung gewähren, nämlich des Milchzuckers, der Eiweißstoffe und des W., und andererseits nach der auf dieselbe Quantität kommenden Menge der konservierenden Substanz, des Salzes, zu richten. Vf. hat Butter auf verschiedene Weise bearbeitet und die erhaltenen Sorten untersucht, u. nach dieser Maßgabe beurteilt. Er gelangt dabei zu folgenden Resultaten: Das Begießen gesalzener, wie ungesalzener Butter mit W. bei der

Bearbeitung beeinflußt ihre Haltbarkeit. Zweimal geknetete Butter ist haltbarer, als einmal geknetete. Das Salzen nach dem Kneten ist günstiger, als vor demselben. Butter, die nach dem Kneten gesalzen wird, ist in einem kühlen, dunklen Raume bis zum abermaligen Bearbeiten aufzubewahren. (MOLOTSCHNOE CHOSJAISTWO, „Milchwirtschaft" 6. 11—14. 1907. Moskau; Milch-Ztg. 37. 51—52. 1/2.) HEIDUSCHKA.

Riccardo Sanfelici, *Chemisches Studium über das Reifen der Weichkäse.* Vf. folgert aus seinen Unterss.: a) In den bei niederer Temperatur gereiften Käsesorten (bei 5—10°) ist das Löslichwerden des Caseins größer als bei den Käsearten, die bei höherer Temperatur (zwischen 15—10°) gereift sind. — b) Bei den untersuchten zwei Weichkäsetypen ist das Löslichwerden des Caseins u. demzufolge die Reifung nichtorganisierten Fermenten oder Enzymen, und zwar höchst wahrscheinlich den Galaktasen der Milch und dem Pepsin des Labs zuzuschreiben. — c) In den bei niederer Temperatur gereiften Käsearten ist die Produktion von Peptonen stärker als in den bei höherer Temperatur gereiften Käsearten. — d) Das Fett dieser Art Weichkäse erleidet keine merkbaren Veränderungen und nimmt also keinen Anteil an dem Reifungsprozeß. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 5—24. 1908. [August 1907.] Lodi. Chem. Lab. d. K. Käseversuchsstation.) ROTH-Cöthen.

Johannes Paessler, *Ein Beitrag zur Untersuchung des Eigelbs.* Veranlaßt durch die Unterss. von SCHORLEMMER u. SICHLING (Collegium 1906. 90; C. 1906. I. 1377) und von VIGNON und MEUNIER (Collegium 1904. 325; C. 1904. II. 1669) hat Vf. 4, mit 12% NaCl selbst konservierte Proben Eigelb (3 von Hühnerei, 1 von Enteneі) nach mehrwöchiger Aufbewahrung untersucht und gefunden für Fett aus

	Hühnereigelb			Enteneigelb
Jodzahl	48,1	42,0	47,5	54,2
Unverseifbares	3,1 %	3,8 %	3,3 %	6,2 %
P als H_3PO_4 ber. . . .	3,7 %	3,7 %	3,7 %	3,1 %

Diese Ergebnisse bestätigen die bereits von SCHORLEMMER u. SICHLING (l. c.) ausgesprochene Ansicht, daß die von VIGNON u. MEUNIER an reinem Eigelb gefundenen Werte nicht auf Handeleseigelb übertragen werden dürfen, da das NaCl und etwaige andere Frischhaltungsmittel, sowie das darin stets noch vorhandene Weiße des Eies die erhaltenen Werte erheblich beeinflussen werden. Zur Entscheidung der Frage, ob Hühnereigelb oder Enteneigelb vorliegt, ist das bis jetzt vorhandene analytische Material nicht ausreichend genug. Der Gehalt an Unverseifbarem scheint hierfür den einzigen Anhaltspunkt bieten zu können. (Deutsche Gerberzeitung 50. Nr. 306; Collegium 1908. 56—58. 15/2. Freiberg. Deutsche Vers.-Anst. für Lederind.) RÜHLE.

A. Agrestini, *Über die Zusammensetzung der Weine in dem Territorium von Urbino.* Vf. hat bei 24 Weinen aus der Gegend von Urbino D., Polarisation, A., Gesamtsäure (ber. als Weinsäure), flüchtige S. (als Essigsäure ber.), Kaliumbitartrat, Extrakt mit Zucker, reduzierenden Zucker, Asche, Chloride (NaCl), Nitrate (Methode LEONE), Sulfate (K_2SO_4), Glycerin, Tannin und Alkalinität der Asche (K_2CO_3 in 100 Tln. Asche) bestimmt. Wegen der erhaltenen Resultate und der angewandten Methoden sei auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 35—50. 1908. [Okt. 1907.] Urbino.) ROTH-Cöthen.

A. L. Winton u. R. Monroe Bailey, *Über die Bildung von flüchtigen Schwefelverbindungen im Fleisch und ihren Einfluß auf die Bestimmung von zugesetzten*

Sulfiten. Wenn möglich, sollten die Fleischproben auf zugesetzte Sulfite in frischem Zustande geprüft werden; bei Fleisch im Zustande der Zers. sollten nur solche Mengen von SO_2 als von zugefügten Sulfiten herrührend angenommen werden, welche die bei der Zers. von Fleisch allein erhaltenen Mengen von schwefliger S. beträchtlich übersteigen. Um in dieser Beziehung Daten zu erhalten, bestimmten die Vff. den Betrag der flüchtigen S-Verbb. in verschiedenen Fleischsorten u. den Anteil, der in Form von SO_2 oder in ähnlicher Bindung darin enthalten ist. Sie destillierten also je 50 g frisches u. 14 Tage im Laboratorium gestandenes Hackfleisch, Hammelfleisch, Kalbfleisch und Schweinefleisch in üblicher Weise mit Phosphorsäure im CO_2-Strom und fingen die entweichenden Prodd. in Bromwasser auf; nachstehende Tabelle zeigt, daß im frischen Fleisch keine nennenswerten Mengen solcher S-Verbb., wohl hauptsächlich H_2S, Äthylsulfid, Methyl- und Äthylmercaptan, vorhanden sind, aber ansehnliche Mengen bei der Zers. gebildet werden.

	Hack-	Hammel-	Kalb-	Schweinefleisch
1 Tag	0,0 mg	0,0 mg	0,1 mg	0,0 mg
14 Tage	1,4 mg	2,1 mg	4,0 mg	2,4 mg

Die Sulfite dürften wahrscheinlich Zwischenprodd. bei der Oxydation von Sulfiden zu Sulfaten sein. Nun leiteten die Vff. die aus aliquoten Teilen entweichenden Prodd. vor der Oxydation durch Br-Wasser einmal durch eine Flasche mit W. oder durch eine Flasche mit 1%iger $CuSO_4$-Lsg. u. bestimmten so die Menge von S als SO_2 (das ist der flüchtige, nicht von $CuSO_4$ zurückgehaltene S) u. die des S als H_2S (herrührend von Sulfiden u. Mercaptanen), ersterer als $BaSO_4$, letzterer als Cu_2S gewogen. Die Resultate zeigen, daß während der ersten 4 Tage der S als SO_2 in den meisten Fällen unbedeutend und der S als H_2S (außer in einem Falle Kalbfleisch) unbestimmbar klein war. Nach dem 4. Tage wurden etwas größere Mengen S als SO_2 erhalten, aber in keinem Falle überstieg die Menge 1,9 mg (bei Kalbfleisch). Der Maximalbetrag des S als SO_2 bei Hackfleisch betrug 1,0 mg, bei Schweinefleisch 0,8 mg. Die Menge des S als H_2S war größer als die des S als SO_2, besonders bei Kalbfleisch (Maximum 3,4 mg). Auch die größte Menge von gesamtem flüchtigen S wurde bei Kalbfleisch erhalten u. betrug 4,6 mg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1499—1503. Oktober. [12/8.] 1907. Analyt. Lab. Conn. Agric. Experim. Station. New-Haven. Conn.) BLOCH.

J. F. Hoffmann, *Über Backfähigkeit und Bleichen der Mehle.* Die Eiweißstoffe des Getreidekornes befinden sich, je nach den Witterungsverhältnissen, unter welchen das Getreide herangereift ist, in verschiedenen physiologischen Zuständen, die für die Keimfähigkeit des Kornes und die damit aufs engste zusammenhängende *Backfähigkeit des Mehles* ausschlaggebend sind. Eine „verborgene" Backfähigkeit kann je nach den Umständen durch Trocknen des Getreides oder durch Vermischen des daraus gewonnenen Mehles mit Malzmehl zum Vorschein gebracht werden. Die zum *Bleichen der Mehle* mit chemischen Mitteln vorgeschlagenen Verff. veranlassen nur eine vorübergehende Erhöhung der Backfähigkeit. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 108—10. 15/2. Berlin.) MEISENHEIMER.

A. Behre, Fr. Große u. K. Thimme, *Beiträge zur Kenntnis der Fruchtsäfte des Jahrganges 1907.* Vff. haben 4 Erdbeersäfte, 6 rote Johannisbeersäfte, 10 Kirschsäfte, 10 Himbeersäfte, 6 Stachelbeersäfte, 5 Brombeersäfte, 6 Heidelbeersäfte, 6 Preißelbeersäfte u. 6 Holunderbeersäfte untersucht. Die Säfte wurden selbst gepreßt und nach dem Vergären in üblicher Weise untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen angegeben, auf die wegen der Einzelheiten verwiesen werden muß.

Die Vff. haben gleichzeitig die Differenzen festgestellt, die sich bei der Best. der Aschenalkalität nach dem bisher üblichen Verf. und nach dem von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 305; C. 1907. I. 1355) abgeänderten Verf. ergeben. Große Unterschiede sind hierbei nicht gefunden worden; da diese annähernd dem Gehalte der Asche an P_2O_5 parallel gehen, so ist vielfach auch eine Best. der P_2O_5 ausgeführt worden. Der Extrakt ist in allen Fällen einmal direkt in 15 oder 25 ccm nach der für Weine geltenden Vorschrift bestimmt und das andere Mal indirekt aus der D. des entgeisteten Saftes nach der Weinextrakttabelle berechnet worden. Die letzteren Werte sind als die richtigeren anzusehen; sie sind stets höher als die direkt bestimmten Extraktwerte. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 15. 131—39. 1/2. Chemnitz. Mitteilung aus dem Chem. Unters.-Amte der Stadt.) RÜHLE.

E. Baier und **P. Hasse**, *Über die Zusammensetzung von 1907er Obst- und Beerenfrüchten und die Bedeutung der chemischen Analyse für die Beurteilung der Marmeladen nebst einem Beitrag zur Fruchtsaftstatistik des Jahres 1907.* Die von LUDWIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 11. 212; C. 1906. I. 1291) ermittelte „Verhältniszahl" schwankt bei den von den Vff. ausgeführten 24 Analysen verschiedener Obstfrüchte und den 19 Analysen verschiedener 1907er Fruchtsäfte nur innerhalb enger Grenzen, und es sind die hierfür gefundenen Werte bei allen untersuchten Früchten annähernd gleich, es treten also für die Beurteilung praktisch verwertbare Unterschiede nicht hervor. Dagegen haben sich die von BAIER und NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 675; C. 1907. II. 360) aufgefundenen Beziehungen zwischen Alkalität und Unlöslichem, sowie zwischen zuckerfreiem Extrakte und Unlöslichem als wertvoll für die Beurteilung von Obstprodd. erwiesen. Wegen der Einzelheiten der mitgeteilten Unterss. sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 15. 140—43. 1/2. Mitteilung aus dem Nahrungsmittelunters.-Amte der Landwirtsch.-Kammer f. d. Prov. Brandenburg.) RÜHLE.

K. Fischer und **K. Alpers**, *Beiträge zur Kenntnis der 1907er Fruchtsäfte und Marmeladen.* Vff. geben die Ergebnisse der Unterss. von 15 selbst gepreßten Himbeer- und 4 Johannisbeersäften an, sowie von 9, im Verhältnis 100 Tle. Frucht: 100 Tln. Zucker auf 150 Teile selbst eingekochten Marmeladen von Himbeeren (5), Erdbeeren (1), Johannisbeeren (1) u. Stachelbeeren (2). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 15. 144—47. 1/2. Bentheim. Mitteilung aus dem Chem. Lab. der Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

F. Schwarz und **O. Weber**, *Beitrag zur Fruchtsaftstatistik für das Jahr 1907.* Zusammenstellung der Ergebnisse der Unters. von 14 selbst gepreßten Himbeersäften. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 15. 147—48. 1/2. Hannover. Mitteilung aus dem Chem. Unters.-Amte der Stadt.) RÜHLE.

A. Röhrig, *Konzentrierte Fruchtsäfte.* Vf. hat 9, nach dem DRP. 184700 (C. 1907. II. 1135) von der Firma OHME & BAIER in Leipzig hergestellte „konzentrierte Fruchtsäfte" in der Voraussicht untersucht, daß die von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 305; C. 1907. I. 1355) beobachteten Unterschiede zwischen wirklicher u. scheinbarer Alkalität bei Fruchtsäften hierbei in besonders starkem Maße zum Ausdruck kommen würden. Zur Best. der Alkalität wird vielfach die Asche mit überschüssiger $^1/_{10}$-n. S. etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt (I.) oder etwa 3 Minuten nach Überführung in ein Glasgefäß damit gekocht (II.). Beide Verff. geben sowohl unter sich, als auch im Vergleiche

mit der nach FARNSTEINER (l. c.) ermittelten wahren Alkalität (III.) zum Teil ganz erhebliche Unterschiede, die zwischen I. u. II. von 1,2—34,8 ccm, u. zwischen II. und III. von 2,2—10,7 ccm schwanken. Die Forderung nach einem einheitlichen Verf. zur Best. der Alkalität, als welches das von FARNSTEINER (l. c.) ausgearbeitete zurzeit allein in Frage kommt, ist somit unerläßlich. Abweichend von FARNSTEINER löst Vf. die Asche nicht mit $^1/_2$-, sondern mit $^1/_{10}$-n. S. u. spült aus der Pt-Schale sofort in ein 100 ccm-Kölbchen. Nach den angegebenen Werten schwankte die D. bei 15° der 9 Säfte von 1,3359—1,3825, der Extrakt (direkt) von 56,46—68,75 g, das Wasserunlösliche von 0,36—1,79, die S. (Äpfelsäure) von 8,52 bis 50,00, der säurefreie Extrakt von 12,97—54,55, die Asche von 2,64—7,50, die Alkalität von 29,0—85,4 ccm n. S., und die Alkalitätszahl nach BUTTENBERG von 10,8 bis 12,6. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 148—52. 1/2. Leipsig. Mitteilung aus der Chem. Unters.-Anst. der Stadt.) RÜHLE.

Julius Halmi, *Über ungarische Fruchtsäfte.* Vf. gibt die Werte der Unters. von 90 selbst gepreßten, teils vergorenen, teils unvergorenen Fruchtsäften aus dem Jahre 1906 an. Die Unterss. ergeben, daß die Zus. der rohen Fruchtsäfte nach der Vergärung nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen schwankt, und daß selbst zwischen der Zus. verschiedener Fruchtsäfte vielfach keine großen Unterschiede vorhanden sind. Der Aschengehalt der Säfte beträgt stets annähernd 10% der Trockensubstanz. Die Alkalität der Asche zeigt bei den Früchten selbst starke Schwankungen, je nachdem sie mit oder ohne Fruchtschalen, denen vielfach noch Sand anhaftet, verascht wurden; es zeigen aber auch die in den Schalen vorhandenen Aschenbestandteile, abgesehen von Sand, nicht die gleiche Zus. wie die im Safte gelöst vorhandenen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 153—60. 1/2. Budapest. Mitteilung aus dem Städt. Nahrungsmittelunters.-Amte.) RÜHLE.

Agrikulturchemie.

P. Vinassa de Regny, *Über das Verhalten der Mineralien im Erdboden.* Vf. gibt einen Überblick über die neueren diesbezüglichen Arbeiten und die daraus gezogenen Schlüsse. (Staz. sperim. agrar. ital. **41**. 51—77. Perugia. K. Höheres landw. Inst.) ROTH-Cöthen.

H. Uzel, *Über einen Zuckerrübenfeind (Heterodera Schachtii), der immer bedrohlicher wird.* Vf. beschreibt ausführlich die gefährliche Rübennematode, *Heterodera Schachtii*, die Hauptgründe der Verbreitung und gibt Anhaltspunkte für eine sachgemäße Bekämpfungsweise des Schädlings. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 262 bis 272. Febr. Prag. Versuchsstation f. Zuckerind.) BRAHM.

K. Andrlik und **J. Urban**, *Die Bedeutung des Natrons für die Zuckerrübe.* I. Bericht. Auf Grund eingehender Verss. über die Zus. der Rübenpflanze gelang es Vff., das Verhältnis des Natrons zum Zuckergehalte festzustellen. Bei steigender Substitution des Kalis durch Natron sinkt der Zuckergehalt. Analog ist das Verhalten des N. Je mehr N die Rübe während der Vegetation aufgenommen hat, desto kleiner war der Zuckergehalt der Rüben. Je mehr gleichzeitig Kali und N auf 1 Teil Natron entfielen, desto zuckerreicher war die Rübe. Zuckerreichere Rüben enthalten auf 1 Teil Natron mehr Kali als weniger zuckerhaltige. Das Verhältnis zwischen Natron und Kali wechselt wesentlich. Auf 1 Teil Natron in der ganzen Pflanze entfielen nach 66, 80, 106, 127, 170 Vegetationstagen 0,88, 0,92,

1,09, 1,28, 1,82 Teile Kali. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 208—16. Jan. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) BRAHM.

K. Andrlik, *Wieviel Eiweißstoffe erzeugt die Rübe im ersten Vegetationsjahr?* An der Hand ausführlicher Tabellen weist Vf. nach, daß die Rübenpflanze in trocknen Jahren pro ha 4,2—7 dz., durchschnittlich 6,1 dz. Eiweiß erzeugt. Bei ausreichenden Ndd. werden 6,5—9,0 dz., durchschnittlich 7,9 dz. Eiweißstoffe erzeugt. Reichliche Gaben von N-Dünger erhöhen die Eiweißbildung auf 8—9 dz. Ausgiebige Düngung mit Chilesalpeter (10—11 dz. pro ha) steigert die Eiweißernte auf 9—10,4 dz. pro ha. Von den Eiweißstoffen sind bei hoher Ernte 70—74% im Kraut aufgespeichert, bei niedriger Ernte 50—60%. Alle Bedingungen, die zu einer höheren Krauternte führen, tragen zur ausgiebigeren Eiweißbildung bei. Das Verhältnis zwischen dem gebildeten Gesamteiweiß und dem Zucker in der Wurzel ist nicht konstant. Auf 1 Teil Eiweiß können 4,1—13,2 Teile Zucker entfallen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 255—62. Febr. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) BRAHM.

A. Csorhati, *Dreijährige Anbauversuche mit 12 Zuckerrübensorten.* Nach den von 1903—05 durchgeführten ausgedehnten Feldverss. werden der Zuckergehalt u. der Ertrag einer Sorte stark von den äußeren Verhältnissen, wie Witterung, Boden, Düngung, beeinflußt. Indessen ist der Zuckergehalt eine unter sehr verschiedenen Verhältnissen zur Geltung kommende Sorteneigenschaft, während die Ertragsfähigkeit bei einem Teil der Sorten durchaus nicht so konstant ist. Zuckergehalt und Rübenertrag stehen bei manchen Sorten im umgekehrten Verhältnis zueinander, bei anderen sind beide schwach. Keine Sorte erwies sich in allen 3 Jahren bezüglich beider Eigenschaften als gut. Dagegen wurde guter Zuckergehalt mit mittlerer Ertragsfähigkeit oder beides mittelmäßig festgestellt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 809—62. 3/2. Magyar-Óvar. Vers.-Stat. f. Pflanzenbau.) MACH.

F. Strohmer, H. Briem u. **A. Stift**, *Weitere Studien über mehrjährige Zuckerrüben.* Die Fortsetzung früherer Verss. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **29**. 502; C. **1900**. II. 824, u. Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **31**. 8 u. 13) hat der Hauptsache nach folgendes ergeben: Wie halbierte einjährige Rüben, so lassen sich auch halbierte 2jährige Wurzeln, die schon einmal Samen getragen haben, zur Samenerzeugung bringen, doch ist für den Eintritt neuen Wachstums ein bestimmter, anscheinend bei etwa 5% liegender Minimalgehalt an *Rohrzucker* nötig. Die Größe der Samenproduktion ist jedoch keineswegs von der Höhe des Zuckergehaltes abhängig, sondern jedenfalls von der Anzahl und der Lebensenergie der gesund erhaltenen Zellen. Die Änderung in der Zus. der Wurzel während des Wachstums bewegt sich bei 1- und 2jährigen Mutterrüben in derselben Richtung, doch ist das Produktionsvermögen der ersteren weit größer. Für die Erzeugung von 100 g Trockensubstanz werden von beiden nicht wesentlich verschiedene Nährstoffmengen gebraucht; zur Ergänzung der Nährstoffe der Wurzel müssen besonders N, sodann K_2O und in noch geringerem Grade P_2O_5 zugeführt werden. Selbst 3jährige halbierte Mutterrüben konnten vereinzelt zu erneutem Samentragen gebracht werden. Ihr Nährstoffbedürfnis war im allgemeinen wie das der 2jährigen. Die Zus. des neugebildeten Wurzelkörpers näherte sich mehr der Zus. einer normalen Rübe. Auch in der chemischen Zus. der geernteten Samenknäule und in ihrem botanischen Verhalten ließen sich wesentliche Unterschiede von den Samenknäueln der Stammwurzel nicht erkennen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 862—76. 3/2. Vers.-Stat. d. Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

J. A. Le Clerc, *Der Einfluß des Klimas auf die Zusammensetzung des Hartweizens.* Vf. berichtet über ausgedehnte Versa. mit Hartweizen Triticum durum, besonders über die Änderungen der chemischen und physikalischen Beschaffenheit unter dem Einfluß von wechselnden Witterungseinflüssen. Zu den Anbauversa. diente Kubankaweizen, der sowohl in trocknen Gegenden, als auch in solchen angebaut wurde, wo Berieselung möglich war. Auch hier zeigte der in trocknen Gegenden gezogene Weizen einen höheren Gehalt an Protein (+3,2%). Der Gehalt an Asche und P_2O_5 war ungefähr gleich. Die Körner des trocken gewachsenen Weizens waren glasig, die feucht gewachsenen waren mehr mehlig. Bei einer in Mexiko gezogenen Probe desselben Weizens betrug der Unterschied zwischen trocken gewachsenen Körnern und berieselt gewachsenen Körnern im Eiweißgehalt 6,6%. Die Berieselung erzeugt mehr mehlige Körner, von höherem Tausendkörnergewicht. Auch über den Einfluß von Düngemitteln, Temperatur, Wachstumsdauer, Zeit der Ernte in bezug auf Stroh- und Körnerertrag finden sich interessante Mitteilungen, ebenso wird der bäckerische Wert des Hartweizens berücksichtigt. Der Einfluß des Berieselns auf die Mehligkeit der Körner wird durch Mikrophotogramme erläutert. (Sep. Yearbook of Department of Agriculture 1906. 199—212. Washington. Bureau of Chemistry.) BRAHM.

S. C. J. Olivier, *Über die Zusammensetzung von Carbolineum, in Verbindung mit dem Gebrauch dieser Stoffe als Mittel gegen Pflanzenkrankheiten.* Vf. hat vier Muster Carbolineum analysiert, von denen I. das ausgezeichnete „Carbolineum Avenarius" war, II. eine wohlfeilere, in der Praxis aber genügende Sorte, III. ein nachteilig wirkendes Präparat, das eine große Anzahl Fruchtbäume zum Absterben brachte, IV. ein gegen Pflanzenkrankheiten ausgezeichnet wirkendes Gemisch von Teerprodd. und Seife. Er bestimmte D^{15}. I. 1,130, II. 1,084, III. 1,051. Viscosität bei 20° I. 7,6, II. 2,1, III. 1,9. Gehalt an Phenol u. Homologen I. 2,2%, II. 2,2%, III. 0,67%, IV. 6,9%. Asphaltpechgehalt III. 8,3%. Asche I. 0,14%, IV. 2,2%. Naphthalin schied sich bei III. und IV. aus, während der Destillation bei II. Anthracen schied sich bei II. aus, während der Destillation bei I. Teerbasen wurden überall nachgewiesen, bei III. nur in Spuren. $ZnCl_2$ fand sich in kleinen Mengen in I. Es destillierten unter 160°: II. 0,5%, III. 3,4%, IV. 2,1%. 160 bis 210°: II. 1,7%, III. 11,0%, IV. 15,4%. 210—230°: II. 2,0%, III. 7,6%, IV. 44,0%. 230—270°: I. 4,8%, II. 16,2%, III. 21,5%, IV. 38,0%. 270—300°: I. 20%, II. 26,2%, III. 13,7%. (Chemisch Weekblad 5. 79—84. 8/2. Wageningen. Chem. Lab. d. höh. Reichs-Land-, Garten- u. Waldbauschule.) LEIMBACH.

O. Kellner, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit getrockneter Kartoffeln.* Infolge der Hitzewrkg. beim Trocknen wird die Verdaulichkeit des Rohproteins etwas beeinträchtigt, dagegen bleibt die Verdaulichkeit der Kohlehydrate, des Hauptbestandteiles also, infolge Vervollkommnung der Trockeneinrichtungen völlig erhalten. Die getrockneten Kartoffeln gehören zu den höchstverdaulichen Futtermitteln, da sie fast 80% verdaulicher Nährstoffe enthalten. Zu den Versa. wurden die Präparate 6 verschiedener Fabriken an Schweine u. Schafe verfüttert. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 77—79; Landw. Vers.-Stat. 68. 39—60. 20/2. Möckern.) MEISENHEIMER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Federico Millosevich, *Weitere Untersuchungen über die Bildungsbedingungen natürlicher Kupfercarbonate.* Vf. hat seine Unterss. über die B. von *Azurit* und *Malachit* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 732; C. 1907. I. 582) fort-

gesetzt u. ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Die notwendige Bedingung zur B. des weniger basischen Salzes der beiden natürlichen Kupfercarbonate, nämlich des Azurits, ist die Ggw. eines großen Überschusses von Calciumcarbonat (höchst wahrscheinlich unter der Form des sauren Carbonats) gegenüber dem Kupfersulfat. — 2. Die Ggw. von CO_2, die das Calciumcarbonat in Lsg. als saures Carbonat bringt, begünstigt sowohl die *B. von Malachit* wie von Azurit. Gerade für die B. des letzteren ist die Ggw. von CO_2 erforderlich, da nur so eine genügend große Menge von $CaCO_3$ in Lsg. vorhanden sein kann. Schließlich berichtet Vf. noch kurz über die künstliche *B. von Azurit* oder auch Malachit nach einem Vers. von BRUGNATELLI, der bei zehnjährigem Stehen von Portlandzementstückchen mit einer verd. $CuSO_4$-Lsg. und etwas Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefäß blaue Kryställchen erhalten hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 82—85. 19/1. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

M. J. Morozewicz, *Über die chemische Zusammensetzung des Nephelins.* Der Nephelin löst sich in $^1/_4$-n. Salzsäure gänzlich auf, infolgedessen ist eine genaue Trennung seiner eigentlichen Substanz von fremden Einschlüssen und damit eine richtige Best. der SiO_2 möglich. Für die Alkalienbest. eignet sich beim Nephelin sowohl wie bei allen anderen Silicaten die Methode von L. SMITH (Amer. Journ. Science, SILLIMAN **50**. 269) am besten. Das Kalium gehört zur Konstitution des Nephelins und fehlt in keinem in der Natur vorkommenden Nephelin. Ca, Fe und auch Mg haben in ihm einen vertretenden Charakter. Die Hydratation des Nephelins scheint eine Erscheinung additiver Natur zu sein. Es ist eine normale und eine basische Nephelinreihe zu unterscheiden. Die normalen Nepheline sind Doppelverbb. von Natriumalumodi- und Kaliumalumotrisilicat. Die basischen Nepheline sind Doppelverbb., bei denen das Kaliumradikal um $^1/_2$ Molekül SiO_2 weniger enthält. Die allgemeine chemische Zus. der normalen Nepheline läßt sich durch die Formel $K_2Na_nAl_{n+2}Si_{n+2}O_{4n+10}$, in welcher n = 8, 9, 10 und 11 ist, ausdrücken. Am häufigsten gesteinsbildend scheint der Nephelin mit n = 9 aufzutreten. Die basischen Nepheline sind nur im Typus $K_4Na_{12}Al_{22}Si_{26}O_{80}$ genauer bekannt, dessen Kaliumradikal $K_4Al_4Si_6O_{18}$ in der Natur in Form einer Komplexsäure ($H_4Al_4Si_6O_{18}\cdot 2H_2O$ — Anauxit) vorkommt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 958—1008. Krakau.) ETZOLD.

Hj. Sjögren u. **N. Sahlbom**, *Untersuchungen der Radioaktivität von schwedischen Quellwässern.* Die Untersuchungsmethoden sind die üblichen. Für eine Quelle, die Sophienquelle in Helsingborg, wird der Absorptionskoeffizient der Emanation bei 10,2° zu 0,54 gefunden, für Quellen in Porla (5,5°) 0,36. Ca. 60 Quellen in Süd- und Mittelschweden werden untersucht; die Stärke des Sättigungsstromes wird angegeben, wobei für die Korrektion die Abklingungskonstante der Ra-Emanation eingesetzt wird. Temperatur und chemischer Charakter der Quellen wird angegeben. Besonders radioaktiv sind die Patricksquelle in Porla (Eisenquelle, ca. 10×10^{-8} e. s. e.) und eine Reihe von Stockholmer Quellen (bis ca. 36×10^{-8} e. s. e.). Die Stärke der Radioaktivität steht mit dem chemischen Charakter in keinem deutlichen Zusammenhang, auch nicht mit der Tiefe des Ursprungs oder der Wassermenge. Am radioaktivsten sind die ca. 40 m tief im Granit erbohrten Stockholmer Brunnen (im Mittel $22,7 \times 10^{-8}$ e. s. e.), während die im Sedimentgestein entspringenden die schwächsten sind. In Geschieben und Moränen ist die Stärke im Mittel $4,6 \times 10^{-8}$ e. s. e., im Torf und Lehm geringer. Stockholmer Wasserleitungs- und Seewasser ist vollständig inaktiv. Jene St. Patrickquelle und die anderen Quellen in Porla entwickeln viel Gas, das weiter untersucht wird. Die Gase sind deutlich radioaktiv (1 l ca. 15×10^{-8} e. s. e.).

In keinem Fall konnte in dem ausgekochten W. eine Neubildung von Emanation konstatiert werden, auch nicht in der Helsingborger Sophienquelle, die merkliche Mengen von Ba enthält: 0,11 in 10000, und der Kreuznacher Elisabethquelle ähnelt. Das Ba-Salz der Sophienquelle wirkt nicht auf die Platte und zeigt auch im Elektroskop keine deutliche Aktivität. Das Gleiche gilt für die Sedimente der Quellen.

Daß es sich bei den untersuchten Gasen und Wassern um Ra-Emanation handelt, zeigt eine Best. der Abklingungskurve.

Die Heilwirkung der schwedischen Heilquellen kann mit ihrer Aktivität kaum zusammenhängen. Denn die Stockholmer im Granit erbohrten Trinkwässer sind weit aktiver als die Heilquellen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**. Nr. 2. 1—28. 8/10. [10/4.] 1907.) W. A. Roth-Greifswald.

Felix Jentzsch, *Die Radioaktivität der Kissinger Heilquellen* (cf. S. 483). Der Vf. berechnet seine Werte neu und findet Zahlen, die um ca. $0{,}01 \times 10^{-8}$ e. s. e. kleiner sind. W. vom Rakoczybrunnen zeigt nach 2 und 3 Jahren eine erheblich stärkere Aktivität als nach einem Jahr. Vielleicht ist in dem W. nicht eine emanierende Substanz gelöst, sondern bildet sich erst allmählich. Aktivität nach 1 Jahr $0{,}050 \times 10^{-8}$ e. s. e., nach 2 Jahren in denselben Einheiten 0,083, nach 3 Jahren 0,202. (Physikal. Ztschr. **9**. 120. 15/2. [9/1.].) W. A. Roth-Greifswald.

André Brochet, *Über die Radioaktivität der Quellen von Plombières.* Während die Sedimente der Quellen fast keine Radioaktivität besitzen, ist die des W. und der aus ihm stammenden Gase beträchtlich. Die Werte werden mit den anderer Quellen verglichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 175—77. [27/1.*].) Löb.

Analytische Chemie.

O. Mohr, *Die Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung von Betriebswürzen.* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei **23**. 609; C. **1907**. I. 72.) Eine große Zahl von Analysen heller Würzen zeigt ausgezeichnete Übereinstimmung mit den pyknometrisch ermittelten Werten des Extraktgehaltes. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 129—30. 22/2.) Meisenheimer.

August Krogh, *Einige neue Methoden für die tonometrische Bestimmung der Gasspannungen in Flüssigkeiten.* Vf. beschreibt App. (vgl. Original) zur makro- u. mikrotonometrischen Best. der Gastensionen von Fll. (Blut). (Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 259—78. 4/2. 1908. [16/12. 1907.] Kopenhagen. Physiolog. Lab.) Abderhalden.

August Krogh, *Über Mikroanalyse von Gasen.* Vf. gibt die Beschreibung einer Methode, die im Anschluß an seine mikrotonometrische Methode (vgl. oben) zur genauen Best. der Zus. kleiner Gasquantitäten (1—3 ccm) dient, und die, nach der Ansicht des Vfs., für das Studium des Respirationsprozesses von in W. lebenden Organismen (Mikroorganismen) verwendbar ist. (Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 279 bis 288. 4/2. 1908. [16/12. 1907.] Kopenhagen. Physiolog. Lab.) Abderhalden.

Pierre Breteau und **Henri Leroux**, *Methode zur raschen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in den organischen Substanzen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 15—22. 5/1. — C. **1907**. II. 1653. 2074.) Düsterbehn.

Isidore Bay, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in orga-*

nischen Verbindungen. Der Vf. verbrennt die Substanz in einem Bajonettrohr in Ggw. von trockenem Na_2CO_3 u. calciniertem MgO und vollendet die Verbrennung im O-Strom. Der S geht dabei in Sulfate über. Zur Sicherheit verbindet man mit der Verbrennungsröhre einen LIEBIGschen Apparat, der Bromnatronlauge enthält. Nach der Verbrennung entleert man den Inhalt der Bajonettröhre u. des LIEBIGschen App. in das gleiche Gefäß, löst in verd. HCl, kocht zur Vertreibung des Br, filtriert u. fällt in der üblichen Weise mit $BaCl_2$. — Das Verbrennungsrohr enthält zuerst einen 3 cm langen Asbestpfropfen, dann folgt eine 10 cm lange Schicht des Gemisches gleicher Teile Na_2CO_3 u. MgO, dann eine 10 cm-Schicht der Substanz (wenn sie fest ist) im Gemisch mit Na_2CO_3 + MgO; ist die Substanz fl., so verwendet man die üblichen Glaskügelchen. Danach folgt eine Schicht von 20 cm gleicher Teile Na_2CO_3 + MgO, dann 20 cm MgO, dann ein Asbeststopfen. Na_2CO_3 u. MgO werden vorher gut getrocknet. Eine blinde Verbrennung gibt die in den Reagenzien enthaltene S-Menge an, welche beim Resultat zu berücksichtigen ist. Die Methode ist leichter u. bequemer als die CARIUSsche u. dabei genau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 333—34. [17/2.*].) BLOCH.

P. Anema und **Ch. M. Van Deventer**, *Ein Gegenstand der Gasanalyse.* Es lassen sich eine ganze Anzahl Gasgemische finden, deren Zus. sich aus den Explosionswerten u. der D. nicht berechnen läßt. Ein Beispiel dafür, das praktische Bedeutung erlangen kann, ist ein Gemisch von zwei Paraffinen und H_2, bei dem es sich empfiehlt, den H_2 oder die Paraffine mittels eines Absorptionsmittels zu bestimmen. (W. P. JORISSEN macht in einer Anmerkung zu vorliegender Arbeit auf die Verwendung von Palladium als Absorptionsmittel für H_2 aufmerksam.) (Chemisch Weekblad **5**. 65—75. 1/2. 1908. [Dez. 1907.] Weltevreden.) LEIMBACH.

Max Roloff, *Zur Analyse der Mineralquellen.* Vf. bemerkt zunächst, daß es im allgemeinen keinen Sinn hat, die Ergebnisse der Mineralwasseranalysen genauer als etwa auf 0,05% der einzelnen Werte anzugeben, daß es also genügt, die Länge der Zifferreihen auf etwa vier geltende Ziffern zu beschränken, da genauere Wägungen nur unter Beobachtung ganz bestimmter Vorsichtsmaßregeln (z. B. Berücksichtigung der Luftkorrektion u. der D. des zu wägenden Körpers) stattfinden können. Vf. wendet sich dann gegen VAUBELs (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 421) Besprechung des „Deutschen Bäderbuches", insbesondere gegen dessen Widerspruch gegen den Grundsatz, die Bestandteile einer Mineralquelle in erster Linie in einer „Ionentabelle" anzugeben, eine Gepflogenheit, die zurzeit als die einzig rationelle und zweckmäßigste anerkannt und frei ist von den Willkürlichkeiten, die mit der Aufstellung von „Salztabellen" untrennbar verbunden sind. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 53—58. 15/2. [26/1.] Halle a. S.) RÜHLE.

F. Foerster, *Zur Elektroanalyse.* Vf. erörtert eingehend die Einwände, die von CLASSEN u. FISCHER (S. 760) gegen sein Sammelreferat erhoben worden sind, und weist sie als ungerechtfertigt zurück. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 90—93. 21/2. [1/2.] Dresden.) SACKUR.

N. Schoorl, *Beitrag zur mikrochemischen Analyse.* Wie auf S. 761 Besprechung der Rkk. von *Magnesium*, *Lithium*, *Kalium* und *Natrium*. (Chemisch Weekblad **5**. 107—24. 22/2. [Jan.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

W. C. Ebaugh u. **C. B. Sprague**. *Über die Anwendung von Natriumcarbonat und Zinkoxyd zur Bestimmung von Schwefel und Arsen.* Die Vff. haben eine von SPRAGUE schon vor mehreren Jahren gefundene Methode ausgearbeitet. Zur

Schwefelbestimmung werden gewöhnlich etwa $^1/_2$ g der Substanz mit so viel eines Gemenges aus 1 Teil trockenem Na_2CO_3 u. 4 Tln. ZnO innig gemischt, daß mindestens zweimal soviel Na_2CO_3 vorhanden ist, als der anwesende S oder das As erfordert; die Mischung wird in eine kleine Porzellanschale gebracht, mit dem Reagense bedeckt, in einer Muffel 15—20 Minuten zur Rotglut erhitzt, der Rückstand mit W. ausgelaugt, aufgekocht, filtriert und das Filtrat nach Ansäuern mit HCl auf $BaSO_4$ verarbeitet. — **Zur Arsenbestimmung** ist die Behandlung die gleiche bis zur Filtration der alkal. Lsg., das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, mit $AgNO_3$ gefällt, einige Minuten aufgekocht, filtriert, der Nd. von Silberarsenat vollständig mit h. W. ausgewaschen, in verd. HNO_3 aufgelöst u. der Ag-Gehalt durch Titration mit Ammonium- oder Kaliumrhodanid [$Fe_2(SO_4)_3$ als Indicator] in üblicher Weise bestimmt, wobei 3 Atome Ag 1 Atom As entsprechen. Die bei Bleiglanz, Pyrit, Gips, Anglesit, Speise, Flugstaub etc. bewährte Methode hat folgende Vorteile: Die M. ist nach dem Erhitzen nicht geschmolzen und kann leicht aus der Schale genommen werden; die Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher Sulfide, Sulfate, Arsenate etc. zers. werden; die Unnötigkeit fortwährenden Eindampfens u. die Abwesenheit großer Mengen von Alkali- u. anderen Salzen in den Lagg., aus welchen $BaSO_4$ u. Ag_3AsO_4 gefällt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1475—76. Oktober. [5/8.] 1907. Univ. of Utah.) BLOCH.

W. Van Rijn, *Über den Nachweis von Arsenik in Natriumfluorid mittels der Reaktion von Guthseit und Flückiger und durch den Marshschen Apparat.* Es kommt vor, daß der MARSHsche App. bei Ggw. von Fluorverbb. keine As-Rk. gibt, obwohl die Rk. nach GUTHZEIT und FLÜCKIGER mit $AgNO_3$-Papier positiv ausgefallen ist. Es läßt sich das nach Verss. des Vfs. mit der B. von AsF_3 neben H im MARSHschen App. erklären und seiner Umsetzung mit dem Glas unter dem Einfluß der Flamme nach der Gleichung: $4AsF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2As_2O_3$. Unmittelbar hinter der Flamme wird dann das mitgeführte As_2O_3 durch den H zu AsH_3 reduziert, der den Flecken auf dem $AgNO_3$-Papier hervorruft. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 98—101. 25/1. 1908. [16/12. 1907.] Rotterdam.) LEIMBACH.

Hans Reckleben und **Georg Lockemann**, *Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Lösungen von Halogenen, Halogensäuren und anderen Oxydationsmitteln.* Der Hauptinhalt der Arbeit ist im wesentlichen bereits früher (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 275; C. **1906**. I. 1049) wiedergegeben; hinzuzufügen wäre noch, daß konz. HNO_3, konz. H_2SO_4, Persulfat-, Chromat-, Bichromat-, neutrale Ferricyanidlagg. AsH_3 langsam u. unvollständig absorbieren, Lagg. von Nitriten, Nitraten, Bisulfaten, arseniger S. und Arsensäure sind noch weniger wirksam. Wasserstoffsuperoxyd wirkt sehr langsam, zunächst unter Abscheidung von As, welches allmählich weiter zu H_3AsO_3 u. H_3AsO_4 oxydiert wird. In Berührung mit Kali- oder Natronlauge wird H_3As durch die gleichzeitig vorhandene Luft zu Arsen oxydiert. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 105—25. Febr./März 1908. [Juli 1907.] Leipzig. Inst. von E. BECKMANN. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) DITTRICH.

Hans Reckleben u. **Georg Lockemann**, *Methoden zur quantitativen Bestimmung des Arsenwasserstoffgehaltes von Gasen.* Bei größerem Arsenwasserstoffgehalt von Gasen empfiehlt sich die Best. auf gasometrischem Wege, kleinere Mengen werden besser titrimetrisch oder gravimetrisch bestimmt. Die *gasometrischen Methoden* sind bereits früher (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 277; Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 678; C. **1906**. I. 1049; **1908**. I. 408) beschrieben worden; als Absorptionsmittel ist besonders Silbernitrat (2—10%ig) zu empfehlen, nächstdem Jodsäure (ca. 7%ig), Bijodat- u. angesäuerte Jodatlsgg.; auch Jodjodkaliumlsg. eignet sich sehr gut zur

Absorption von AsH_3. Hypochloritlsg. ist dagegen unzuverlässig. Ggw. von Methan stört bei Verwendung von Silbernitrat, Jodsäure oder Hypochlorit nicht, Äthylen wirkt auf Hypochlorit, Acetylen auf Silbernitratlsgg. zersetzend ein. — Bei den *gravimetrischen Methoden* muß bei der Absorption mit Silbernitratlsg. dieselbe öfters mit überschüssigem Ammoniak erhitzt u. sodann erst das ausgeschiedene Silber abfiltriert werden, da sonst das Arsen nicht vollständig zu Arsensäure oxydiert wird, entsprechend der Gleichung:

$$AsH_3 + 8(AgNH_3)NO_3 + 3NH_4OH + H_2O = (NH_4)_3AsO_4 + 8Ag + 8NH_4NO_3.$$

Aus dem Ag ist das AsH_3 zu berechnen. Statt des Ag kann auch As gewogen werden, indem man die Arsenatlsg. mit Mg-Salzlsg. fällt. — Zum Abdestillieren von Arsen aus nicht konzentrierbaren Salzlsgg. empfiehlt sich die Methode von ROHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 33; C. **1901**. I. 475), die Bestimmung erfolgt besser gewichtsanalytisch nach FRIEDHEIM und MICHAELIS (Ztschr. f. anal. Ch. **34**. 505; C. **96**. I. 67) als $Mg_2As_2O_7$, als durch Titration.

Bei den *titrimetrischen Methoden* sind verschiedene Punkte zu beachten. Verwendet man Hypochlorit- oder Jodjodkaliumlsg. als Absorptionsmittel, so läßt sich das unverbrauchte Reagens zurücktitrieren; nur muß man wegen des in Lösung gehenden As $^1/_{10}$-n. As_2O_3 im Überschuß (mindestens 5 ccm) hinzufügen und dann mit Jodlsg. zurücktitrieren. Bei Absorption mit Jodsäurelsg. schüttelt man zweckmäßig das Jod mit Chlf. aus u. titriert dann. Die Titration des Silbers oder Arsens ist nur nach vollständiger Oxydation des As zu Arsensäure statthaft. Das As wird am besten nach ROHMER (s. o.) abdestilliert u. die SO_2 im Rückstand durch Kochen im CO_2-Strom verjagt. Zur *Best. geringer Spuren von AsH_3 in großen Gasgemengen (s. B. Leuchtgas)* wird dasselbe durch Brom, welches mit W. überschichtet ist, absorbiert u. nach Verjagen des Br titriert; sehr kleine Mengen werden im MARSHschen App. entweder direkt oder erst nach Einengen des mit überschüssigem Ammoniak versetzten Bromgemisches oder nach Abscheidung des Arsens in der Kälte durch Eisenhydroxyd bestimmt; so konnten im Leipziger Leuchtgas in 150 l ca. 0,040 mg As nachgewiesen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 126—32. Febr./März 1908. [Aug. 1907.] Leipzig. Inst. von E. BECKMANN. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

DITTRICH.

I. Pouget u. **D. Chouchak**, *Über die Bestimmung des Kohlenstoffs*. Vff. verbrennen die kohlenstoffhaltige Substanz auf übliche Weise im geschlossenen Rohr mit Hilfe eines Gemisches aus 9 Tln. Bleichromat und 1 Tl. $K_2Cr_2O_7$ und fangen die gebildete CO_2 in titriertem Barytwasser auf. Das 8—10 mm weite, 30 cm lange Verbrennungsrohr ist an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen und geschlossen, am anderen Ende trichterförmig erweitert. Verwendet werden von kohlenstoffarmen Substanzen, z. B. Boden, 2—3 dcg, von organischen Substanzen einige cg. Nachdem die Röhre in üblicher Weise beschickt ist, wird sie mit einem kleinen H_2SO_4-Gefäß u. darauf mit dem CO_2-Absorptionsgefäß verbunden. Das letztere ist nach Art eines WINKLERschen Aspirators konstruiert: Man zieht eine weite Röhre an beiden Enden zu einer Birne von ca. 250 ccm Rauminhalt aus, verbindet das untere Ende durch einen dickwandigen Gummischlauch mit einem mit Hg gefüllten Gefäß und das obere Ende mit einem Stückchen Gummischlauch, welches einen Quetschhahn trägt. Man füllt die Birne mit Hg, saugt 50 ccm titriertes Barytwasser in dieselbe hinein, schließt den Quetschhahn u. verbindet die Birne mit dem kleinen H_2SO_4-Gefäß. Nunmehr bringt man die Hg-Säule in der Birne u. im Vorratsgefäß auf die gleiche Höhe, öffnet den Hahn u. beginnt die Verbrennung. Nach beendigter Verbrennung wird titriert.

Ist N die Anzahl ccm H_2SO_4, welche vor der Best., n die Anzahl ccm H_2SO_4, welche nach der Best. 10 ccm Barytwasser äquivalent sind, T' der Titer der H_2SO_4

in Molekülen pro l, p das Gewicht der Substanz in Grammen, so berechnet sich der Prozentgehalt an C aus: $\frac{(N-n)\ T \times 6}{p}$. Bei der *Best. des C in Böden* erhält man die Summe des organischen u. Carbonatkohlenstoffs. Bei Böden, deren Kalkgehalt über 3—4% hinausgeht, empfiehlt es sich, den organischen C für sich allein zu bestimmen und die Carbonate in der Probe zuvor durch Befeuchten mit verd. H_2SO_4 und Trocknen der M. auf dem Wasserbade zu zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 75—80. 20/1. Algier. Agrikulturchem. Lab. d. École sup. des sciences.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand u. **M. Javillier**, *Über eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Zink.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 296.) Nachzutragen ist folgendes. Von den gefundenen Werten ist 0,0001 g Zn als Korrektur in Abzug zu bringen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 7—10. Jan.; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 114—17. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Emm. Pozzi-Escot, *Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel.* Vf. verwendet die von ihm vorgeschlagene Methode zum qualitativen Nachweis von Nickel mittels Ammoniummolybdat (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 435 u. 1334; C. **1907**. II. 1357; **1908**. I. 673 u. 890) auch zur quantitativen Abscheidung des Ni u. zur Trennung von Co. Zu der schwach sauren Lsg. von Ni- u. Co-Salz setzt er eine gesättigte Lsg. von Ammoniummolybdat im Überschuß, sowie Ammoniumchlorid, erwärmt auf 80° u. läßt in Eiswasser abkühlen; den dadurch abgeschiedenen Nd. von Nickelammoniummolybdat filtriert er ab und wäscht ihn mit einer k. gesättigten NH_4Cl-Lsg. aus. Zur Best. des *Nickels* wird der Nd. in h. W. gelöst, durch Kochen mit Natronlauge das Ammoniak entfernt u. durch Zugabe von Brom das Ni als Hydroxyd abgeschieden; letzteres kann man direkt wägen oder darin das Ni nach Lösen in Säure elektrolytisch bestimmen. Das gesamte *Kobalt* befindet sich im Filtrat von dem Ni-Nd.; man fällt dasselbe mit Brom u. Natronlauge Die Trennung ist sehr genau u. rasch ausführbar. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 66—67. Febr.) DITTRICH.

Herman Grossmann u. **Bernard Schück**, *Bemerkungen über die Reaktion von Pozzi-Escot zum qualitativen Nachweis des Nickels.* Auf die Mitteilungen von POZZI-ESCOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 435; C. **1907**. II. 1356; vgl. auch vorst. Ref.) bezugnehmend, weisen Vff. darauf hin, daß bereits E. MARKWALD die Einw. der neutralen u. sauren Molybdate auf die Co- u. Ni-Salze studiert hat, daß das grüne Nickelmolybdat allerdings schwerer l. ist, als das Kobaltmolybdat, daß sich die Rk. aber keineswegs zu einem sicheren Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen eignet. Ein weiterer Nachteil der Methode sei die gleichzeitige Fällung von dreiwertigem Co, welches durchaus nicht immer leicht in zweiwertiges Co umgewandelt werden könne. Außerdem scheide sich beim Erhitzen der Lsg. eines Salzes des zweiwertigen Co mit überschüssiger konz. Ammoniummolybdatlsg. ebenfalls wasserfreies violettes Kobaltmolybdat aus, welches den Nachweis von kleinen Ni-Mengen unmöglich mache. Schärfer u. sicherer sei die Rk. von TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2520; C. **1905**. II. 651) u. diejenige der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3356; C. **1906**. II. 1585. 1873.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 14—15. 5/1.) DÜSTERBEHN.

F. Foerster u. **W. Treadwell jun.**, *Notiz über die elektroanalytische Trennung von Nickel und Zink* (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 563; C. **1907**. II. 1191). Vf. hat in einer früheren Mitteilung die Trennung von Nickel u. Zink nach dem Verf. von HOLLARD-BERTIAUX empfohlen, bei dem das Ni in Ggw. von Sulfit ausgefällt

wird. Die Verss. von THIEL u. WINDELSCHMIDT (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1137; C. **1907**. II. 1114) zeigen jedoch, daß unter diesen Umständen das Ni stets schwefelhaltig abgeschieden wird, so daß die Trennung von Zink zwar quantitativ bleibt, die Best. des Ni aber fehlerhaft wird. Die Vff. bestätigen dies durch eigene Verss. Man muß daher das zuerst ausgefällte Ni noch einmal auflösen u. zum 2. Male ausfällen, um richtige Resultate zu erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 89. 21/2. [1/2.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. phys. Chem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Koch, *Die titrimetrische Bestimmung des Bleies als Bleisulfid.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 29; C. **1907**. I. 668.) Bringt man in eine 400 ccm-Schüttelflasche 10 ccm einer 1%ig. Bleizuckerlsg., fügt 5 ccm Essigsäure u. 200 ccm W. zu, dann 1 ccm einer titrierten Schwefelnatriumlauge, so fällt PbS aus und ballt sich zum Teil zum Nd. zusammen, aber die Lsg. behält eine schwarzbraune Färbung von kolloidalem PbS und kann nicht klar geschüttelt werden. Setzt man jetzt 60 ccm einer mit W. nicht mischbaren Fl.: $CHCl_3$, CCl_4 oder CS_2 zu und schüttelt, so erscheint schon nach $^1/_2$ Minute das Sulfid auf der Berührungsfläche der beiden Fl. zu einer Haut verdichtet, die darüber stehende wss. Lsg. ist krystallklar, und man kann durch weiteren Zusatz von Na_2S u. Ausschütteln den Endpunkt der Fällung u. damit den Bleigehalt der Lsg. äußerst genau erkennen. Ähnlich verhalten sich CuS, Ag_2S, Bi_2S_3, CdS, während ZnS nicht verdichtet wird. Die Beschaffenheit der Sulfidhäutchen scheint von der verwendeten Säure abhängig zu sein, in Ggw. von H_2SO_4 oder Essigsäure entstehen leicht in Flocken zerreißbare Häutchen. Bisweilen ist der Tetrachlorkohlenstoff vollständig eingehüllt u. sieht dann aus wie fl. Metall. — Man behandelt das bei der Analyse erhaltene $PbSO_4$ auf dem Trichter über einer Schüttelflasche von 4—500 ccm Inhalt mit einer h. Lsg. von essigsaurem Ammonium (15%) (Kieselsäure, Verunreinigungen etc. bleiben auf dem Filter), wäscht, wenn das Filtrat etwa 150 ccm beträgt, mit etwas W. nach u. bringt die erkaltete Lsg. nach Zusatz von 5 ccm Essigsäure u. 60 ccm CCl_4 unter die Bürette. Die Ggw. von essigsaurem Ammonium scheint die Verdichtung des PbS zu begünstigen. Bei zu großen Bleimengen ist die Klärung unvollständig, man muß entweder so teilen, daß nicht mehr als höchstens 0,2 g Pb zur Ausfällung kommen, oder die Hauptmasse des Pb ohne Klärungsmittel im $^1/_2$ l-Kolben ausfällen, die Lsg. bis zur Marke verd. u. in der über dem Nd. stehenden braunen, trüben Fl. das gelöste Pb ermitteln. Das Verf. eignet sich besonders bei bleiarmen Prodd., wie Bleischlacken; bei schwankenden Gehalten an Pb ist eine Vorprobe notwendig.

Zur Herst. der *Natriumsulfidlsg.* kann man käufliches Natriumsulfid verwenden, wenn es nicht zu stark thiosulfathaltig ist; zweckmäßiger löst man 6 g NaOH in 500 ccm W., teilt die Lsg. in zwei gleiche Teile, sättigt die eine Hälfte vollkommen mit H_2S, fügt die andere hinzu, verd. auf 1 l und bewahrt in einer Flasche mit einem Tubus am Boden zur Entleerung in die Bürette auf. Durch den oberen Tubus wird zur Erzielung längerer Haltbarkeit dauernd Leuchtgas zugeführt. Zur Titerstellung werden 20 ccm $^1/_{10}$-n. $CuSO_4$-Lsg. nach Zusatz von 10—20 ccm H_2SO_4 von 25° Bé., 200 ccm W. u. 60 ccm CCl_4 ausgeschüttelt. Oder man verwendet $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. (mit wenig freier HNO_3) mit einem kleinen Zusatz von H_2SO_4. Bei der Titerstellung auf Cu läßt man auf einmal die nahezu theoretische Menge Na_2S-Lsg. zulaufen u. einige Zehntel tropfenweise, sonst nimmt die Fl. einen milchigen Schimmer von ausgeschiedenem S an, der besser vermieden wird. Die austitrierten Lsgg. werden von der schweren Fl. abgegossen und in letzteren durch HNO_3 die Sulfidhaut zerstört u. der Tetrachlorkohlenstoff zur Neubenutzung regeneriert.

In einer Polemik gegen NEUMANN (Chem.-Ztg. **31**. 1100; C. **1907**. II. 1449) bemerkt der Vf., daß man auf Grund dieser Adsorptionserscheinung auch *Zink* (im graduierten Gefäß) aus ammoniakal. Lsg. mit überschüssigem Na_2S fällen und in

einem Teil der Fl. den Überschuß mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$, CCl_4 u. etwas H_2SO_4, resp. überschüssiges $AgNO_3$ mit Na_2S-Lsg. messen kann. Auch bei anderen titrimetrischen Fällungsmethoden ist das *Klärungsmittel Tetrachlorkohlenstoff* von Vorteil, z. B. bei der Fällung von AgCl. (Chem.-Ztg. **32**. 124—25. 5/2.) BLOCH.

H. D. Newton, *Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Titans.* Vf. arbeitete ein Titrationsverf. des *Titans* aus auf Grund der Gleichung:

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4,$$

so daß nicht, wie früher, die Menge des durch Zn reduzierten Titans unmittelbar, sondern die durch das Ti-Salz reduzierten Eisens bestimmt wird. Er verfuhr in der Weise, daß eine gemessene Menge Ti-Salzlsg. in einen kleinen Kolben gegeben, mit einer bekannten Menge Zn und so viel H_2SO_4 versetzt wurde, daß die Lsg. 10%ig war. Durch einen mit Zu- u. Ableitungsrohr versehenen Kautschukstopfen wurde der Kolben verschlossen und während der Reduktion in mäßiger Wärme H_2 hindurchgeleitet. Nach Beendigung der Reduktion wurde ein Überschuß von Ferrisulfat und k. destilliertes W. hinzugegeben, bis das Gefäß voll war, dann wurde schnell in ein größeres, k. destilliertes W. enthaltendes Gefäß umgegossen u. sofort mit $KMnO_4$ titriert. Bei 0,1596 g TiO_2 übersteigt der Fehler nicht $\pm$0,0003 g. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 130—32; Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 278 bis 280. Februar. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Max Kuntze, *Die maßanalytische Bestimmung des Allylsenföls.* Der Vf. bestätigt die Angaben von FIRBAS (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **58**. 222; Pharm. Post **37**. 33; C. **1904**. I. 549), daß bei der Best. des Senföls nach dem Deutschen Arzneibuch IV. die Abscheidung des S als Ag_2S durch ammoniakal. $AgNO_3$ in der Kälte nach 24-std. Stehen noch nicht völlig beendet ist, und konstatiert, daß das Filtrat beim Erhitzen auf dem Wasserbade noch Ag_2S abscheidet; einstündiges Erhitzen der Mischung dürfte jedoch für die Umsetzung des Senföls, resp. Thiosinamins ausreichen; der Geruch ist dann nicht mehr senföl-, sondern lauchartig. Auch daß die Methode von K. DIETERICH höhere Werte gibt als die von GADAMER ausgearbeitete Vorschrift des D. A. B., obwohl letztere nur eine Übertragung der DIETERICHschen gewichtsanalytischen Best. in die Maßanalyse bedeutet, ist richtig. Der Grund hiervon ist, daß bei der gewichtsanalytischen Best. ein oder mehrere andere Stoffe (vermutlich organische Silberverbb.) mit zur Wägung gebracht werden. Aus verschiedenen Proben Senfspiritus isolierte der Vf. den *Allyloxythiocarbaminsäureäthylester* (*Allyloxythiourethan*), $C_3H_5O \cdot CS \cdot NHC_2H_5$, als Ag-Salz, das sich vom Ag_2S durch Kochen mit Chlf. trennen ließ, weiter als $HgCl_2$-Verbindung $[C_3H_5O \cdot C(SHgCl) : NC_2H_5]_2HgCl$; weißer, fester Körper, zersetzt sich bei etwa 270° unter Schwärzung; wird am Licht grau; gibt beim Kochen mit NaOH Zinnober u. eine rote Lsg. In altem Senfspiritus fiel mit neutraler $AgNO_3$-Lsg. Ag_2S aus u. obiges Ag-Salz, $C_3H_5O \cdot C(SAg) : NC_2H_5$, fiel im Filtrat mit NH_3 aus; es entsteht auch aus altem Senfspiritus, alkoh. NH_3 und alkoh. $AgNO_3$ u. W.; weißlicher, flockiger Nd., wird allmählich grau, bei 140° braun, bei 160° schwarz, scheint bei 163° fl., wl. in h. Bal.; wird beim Reiben elektrisch. Die B. des Allyloxythiourethans erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Allylsenföl u. A. u. wird durch die vom D.A.B. vorgeschriebene Zugabe von Hydroxylionen (in Form von NH_3) begünstigt. Danach muß also die Methode des Arzneibuches zu wenig, die DIETERICHsche zu viel Senföl ergeben.

Der Wortlaut der Arzneibuchmethode wäre wie folgt umzuändern: 5 ccm Senfspiritus werden in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit u. 50 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. versetzt u. nach Verschluß des Kolbens

durch einen mit einem 1 m langen Steigrohr versehenen Korkstopfen, unmittelbar 1 Stunde lang auf dem lebhaft sd. Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 15° u. Auffüllen mit dest. W. bis zur Marke sollen auf 50 ccm des klaren Filtrates, nach Zusatz von HNO_3 bis zur schwach sauren Rk. u. 1 ccm Ferriammoniumsulfatlsg., 16,6—17,2 ccm $^1/_{10}$-n. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein. (Arch. der Pharm. **246**. 58—69. 18/2. 1908. [19/12. 1907.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Everhart Percy Harding und **James Doran**, *Die quantitative Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in einem Gemisch von Benzol und Schwefelkohlenstoff.* Die Vff. prüften, in welchem Verhältnis sich Cu oder CuO zum CS_2 befindet im *Kupferxanthogenat*, das aus Kaliumxanthogenatlsg. titrimetrisch mit $^1/_1$-n. Cupriacetatlsg. gefällt war (vgl. das nachstehende Referat). Fast allgemein angenommen ist die Cuproformel $(CS \cdot OC_2H_5S)_2Cu_2$, in welcher das Verhältnis $CuO : CS_2 = 1{,}0 : 0{,}9561$ ist. Nach E. S. JOHNSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1209; C. **1906**. II. 1283) variiert das Verhältnis, gravimetrisch bestimmt, zwischen 1,0 : 1,593 und 1,0 : 1,825, nach MACAGNO (Chem. News **43**. 148) ist es, volumetrisch bestimmt, 1,0 : 1,931, was ein Verhältnis $CuO : 2CS_2$ u. eine Cupriformel $(CS \cdot OC_2H_5S)_2Cu$ wahrscheinlich macht. — Die von den Vff. ausgearbeitete, leichte, bequeme, rasche und gleichmäßige Resultate liefernde Methode ist folgende: 0,1—0,17 g reiner, gewogener CS_2 wurden unter 60—70 ccm CS_2-freiem Bzl. aus dem Wägerohr gebracht, 15 ccm absol. alkoh. KOH für jedes g (dg?) CS_2 zugegeben, $^1/_2$ Stunde stehen gelassen unter oftmaligem Schütteln, und so lange im Scheidetrichter mit 30—40 ccm-Portionen von k. W. und 1 ccm absol.-alkoh. KOH geschüttelt, bis aller CS_2 als Kaliumxanthogenat in Lsg. gegangen ist. Die wss.-alkoh. Extrakte wurden bis 500 ccm verd., 200 ccm von dieser Lsg. mit Essigsäure in der Kälte angesäuert, sofort ein ziemlicher Überschuß von $^1/_1$-n. Cupriacetatlsg. zugefügt, der Nd. mehrmals nach 5—10 Minuten ausgeschüttelt, filtriert u. 3—4 mal mit 10—15 ccm k. W. gewaschen; dann wurden zum Filtrat etwa 3 g fein gepulvertes KJ hinzugefügt und nach 3 Minuten langem Stehen das freie Jod mit auf die Cupriacetatlsg. eingestellter $Na_2S_2O_3$-Lsg. titriert.

Die Vff. fanden so durchschnittlich ein Verhältnis $CuO : CS_2 = 1{,}0 : 1{,}927$, während der Formel $(CS \cdot OC_2H_5S)_2Cu$ das Verhältnis 1,0 : 1,9126 entspricht. Das bestärkt die Ansicht, daß die Verb. Cuprixanthogenat ist. — Cupriacetatlsg. ist ein ideales Fällungsmittel; es gibt bessere Ndd. als $CuSO_4$, und die Fällung ist außer bei sehr verd. Lsgg. in 5—10 Minuten beendet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1476—80. Oktober [5/8.] 1907. Chem. Lab. Univ. of Minnesota.) BLOCH.

Everhart Percy Harding und **James Doran**, *Die technische Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas.* Die Methode der Vff., eine volumetrische, besteht im Prinzip darin, daß sie das Gas (etwa 2 Kubikfuß für die Best.) nach der Messung durch eine wss. Lsg. von KOH (D. 1,27) leiten zur Befreiung von CO_2, hernach mit konz. H_2SO_4 trocknen und dann den CS_2 in zwei mit gesättigter, absol. alkoh. KOH gefüllten Absorptionsröhren absorbieren. Die Kaliumxanthogenatlsg. wird von absorbiertem Gas durch Aufkochen befreit, erkalten gelassen, mit Essigsäure angesäuert und dann mit Cupriacetatlsg. titriert, wie im vorhergehenden Referat angegeben ist. — So fanden die Vff. im Leuchtgas von Minneapolis 12,30 bis 14,16 grains CS_2 in 100 Kubikfuß Leuchtgas. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1480—82. Oktober [6/8.] 1907. Chem. Lab. Univ. of Minnesota.) BLOCH.

F. W. Skirrow, *Die Bestimmung von Phenolen in Gaswasser und ihr Vorkommen in den aus verschiedenen Teilen der Gasreinigungsanlage entnommenen*

Flüssigkeiten. Zur *Best. des Phenols* werden 100 ccm filtrierten Gaswassers mit Schwefelammonium behandelt und auf 200 ccm aufgefüllt. Nach Entfernung der Sulfide mittels $PbCO_3$ u. Abfiltrieren vom Nd. werden auf 100 ccm Filtrat 25 ccm 50%ig. NaOH-Lsg. zugefügt u. bis zur Abscheidung von Salzen eingedampft. Der Rückstand wird auf 150 ccm mit W. aufgefüllt u. abdestilliert bis zur beginnenden Salzbildung. Die Dest. wird nach jedesmaligem Zusatze von 100 ccm W. noch zweimal wiederholt. Die 3 Destillate enthalten die Gesamtmenge des Phenols; sie werden mit etwa 1 g $CaCO_3$ und etwas $PbCO_3$, um sie völlig von SS. und H_2S zu befreien, geschüttelt, nochmals destilliert, die Destillate vereinigt und auf 500 ccm aufgefüllt. Die Best. des Phenols geschieht in 100 ccm hiervon durch Überführung in Trijodphenol in alkal. Lsg. bei 60° mittels eines Überschusses an Jod. Nach dem Abkühlen u. Ansäuern wird das nicht verbrauchte Jod mit Thiosulfat, Stärke als Indicator (Umschlag von blau in rötlich), zurücktitriert. Durch besondere Verss. hat Vf. nachgewiesen, daß die Ggw. von Thiosulfaten, Sulfiten und Thiocyanaten im Gaswasser keinen Einfluß auf die Genauigkeit des beschriebenen Verf. hat. Vf. hat nach diesem Verf. verschiedene Gaswässer auf ihren Gehalt an Phenol geprüft; wegen der Einzelheiten der Unterss. muß auf das Original verwiesen werden. Zur *Best. von Phenoldampf in Gas* ist zunächst der mitgerissene Teer zu entfernen (vgl. CLAYTON, Journ. of Gaslighting Nr. 2299. S. 660; Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 969; C. **1907**. II. 1871); hierauf wird das Gas, bei jedem Vers. etwa 20 Kubikfuß, durch 500 ccm 20%ig. NaOH-Lsg. geleitet; die hierbei gleichzeitig absorbierten Cyanide müssen zunächst in Ferrocyanide übergeführt und entfernt werden, wobei ein Verlust an Phenol nicht eintritt. Hierzu wird, wie oben bereits angegeben, ein Teil der auf ein bekanntes Volumen aufgefüllten Lsg., durch die das Gas geleitet worden war, abdestilliert, die Destillate auf 250 ccm aufgefüllt und wie angegeben titriert. Da der Gehalt an Phenol aber im allgemeinen zu gering ist, um hiernach genau bestimmt werden zu können, so wird nach Beendigung der Titration, im Falle die Lsg. überhaupt noch gefärbt ist, bis zur Grenze der Sichtbarkeit der Färbung verd. und dann durch Vergleich mit Lsgg. bekannten Gehalts an Phenol die Menge des Phenols geschätzt. Hinsichtlich der Einzelheiten der hiernach ausgeführten Verss. sei auf das Original verwiesen. Zum Schluß bespricht Vff. noch einige Verss. über die *Darst. und Prüfung der im Gaswasser vorhandenen Teersäuren*, sowie die *Best. der O-Absorption von Gaswasser* nach dem bei Abwässern gebräuchlichen Verf. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 58—62. 31/1. 1908. [6/12.* 1907.].)

RÜHLE.

F. Utz, *Ein neues Verfahren zur Wertbestimmung der Pikrinsäure.* An Stelle der bisherigen N-Best. in Pikrinsäure mittels des KJELDAHLschen Verf. in der Abänderung von WILLIAMS (LUNGE, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden **2**. 499) führt Vf. durch Kochen mit Natronlauge bei Ggw. von H_2O_2 den N der Pikrinsäure in Nitrat über und bestimmt letzteres mit Nitron nach BUSCH; dabei geht das durch die Natronlauge allein freigemachte Ammoniak durch das H_2O_2 in Nitrit und sodann in Nitrat über. Er verfährt dabei ähnlich wie BUSCH (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1329; C. **1907**. II. 1020) zur Best. des N-Gehaltes der Nitrocellulose: 0,1 g Pikrinsäure werden in ein 150 ccm-Erlenmeyerkölbchen gegeben und dort mit 5 ccm 30%ig. Natronlauge und 10 ccm 3%ig. H_2O_2 anfangs gelinde, später stärker etwa 20 Minuten bis ½ Stunde erhitzt. Dann gibt man 40 ccm W. und weitere 10 ccm 3%ig. H_2O_2 hinzu, erwärmt auf 50° und läßt auf den Boden des Kölbchens mit Hilfe einer Pipette 40 ccm 5%ig. H_2SO_4 fließen. Schließlich erhitzt man auf 80° und setzt 12 ccm 10%ig. Nitronlsg. hinzu. Das Abfiltrieren erfolgt in gewöhnlicher Weise; stark gelbgefärbte Nädelchen neben den seidenglänzenden des Nitronnitrats zeigen die Anwesenheit der Pikrinsäureverb. des Nitrons, also eine

ungenügende Zers. an. 1 Teil Nitronnitrat = 0,037406 g N. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 140—42. Februar-März.) DITTRICH.

Francis Watts und **H. A. Tempany**, *Die polarimetrische Bestimmung von Rohrzucker. Die Wirkung der Klärung mit basischem Bleiacetat auf die optische Aktivität und das Kupferreduktionsvermögen von Zuckerlösungen.* Vff. haben in früheren Arbeiten (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**. 817; **25**. 957 u. **27**. 31) bereits nachgewiesen, daß die Klärung von Handelszuckerlagg. mit Lagg. von basischem Bleiacetat infolge des Volumens der entstandenen Ndd. zu Irrtümern führt, die vermieden werden können durch Verwendung des von HORNE (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1904**. 52; C. **1904**. I. 697) hierzu vorgeschlagenen, festen, wasserfreien, basischen Bleiacetats. Diesem Vorschlage widersprechen H. u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 285; C. **1905**. II. 1555), denen gegenüber HORNE (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 635; C. **1906**. I. 969) erneut für die trockne Klärung eintritt. Andere störende Einflüsse machen sich bei der Klärung mit basischem Bleiacetat insofern geltend, als das Pb in Verb. tritt mit verschiedenen organischen Verunreinigungen von Handelszucker, insbesondere mit etwa vorhandenem Invertzucker unter B. von Bleilävulosat. Vff. haben deshalb diese Verhältnisse einer erneuten eingehenden Prüfung, ausgehend von der Einw. basischen Bleiacetats auf Invertzuckerlagg., unterzogen; die Ergebnisse sind, daß ein Überschuß an Klärungsmittel eine wahrnehmbare Wrkg. auf die optische Aktivität und das Reduktionsvermögen von Invertzucker ausübt, daß dagegen bei Vermeidung eines Überschusses davon die trockene Klärung keine Fehler bedingt. Bei der Unters. von Melasse und ähnlichen Prodd. empfiehlt sich, der trocknen Klärung noch eine solche mittels SO_2 folgen zu lassen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 53—57. 31/1. 1908. [2/12.* 1907.].) RÜHLE.

O. Wenglein, *Zur Bestimmung des Stärkegehaltes in Gersten durch Polarisation.* Beim Arbeiten nach dem Verfahren von C. J. LINTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 205; C. **1907**. II. 1272) fallen auf die Dauer die Salzsäuredämpfe recht lästig. Es hat sich nun ergeben, daß mäßig kons. H_2SO_4 als vollwertiger Ersatz der starken Salzsäure betrachtet werden kann; nur ist, wie aus mit reiner *Gerstenstärke* ausgeführten Bestst. folgt, zu beachten, daß $[\alpha]_D$ bei Verwendung von H_2SO_4 einen anderen Wert (191,7) hat, als mit HCl (200,3). Das Ablenkungsmaximum wird bereits nach 10 Min. langer Einw. der H_2SO_4 (D. 1,70) erreicht und ist auch nach 25 Min. noch unverändert. — 2,5 g Gerstenmehl von ca. 95% Feinmehlgehalt werden mit 10 ccm W. verrieben, 20 ccm H_2SO_4 (D. 1,70) zugegeben und die rasch sich verflüssigende Lsg. mit H_2SO_4 (D. 1,30) nach 10 bis 15 Min. in ein Kölbchen von 100 ccm übergespült. Nach Zusatz von 5 ccm 4%ig. Phosphorwolframsäurelsg. wird mit der verdünnteren Säure bis zur Marke aufgefüllt und unter Zurückgießen des Filtrats filtriert, bis die Fl. absolut klar läuft. Es wird im 2 dcm-Rohr bei Natriumlicht polarisiert. Im Original ist eine Tabelle beigegeben, welche zwischen 4,70 und 5,44° Drehungswinkel von Hundertstel zu Hundertstel Grad ohne weiteres den Stärkegehalt der Gerste in % abzulesen gestattet. — Die nach dem neuen Verf. gefundenen Werte stimmen mit den nach der HCl-Methode erhaltenen gut überein. Die schwefelsauren Lagg. haben den Vorteil größerer Haltbarkeit (8 Stdn.).

Das kürzlich von PAROW u. NEUMANN (S. 557) beschriebene Verf. beansprucht im Vergleich zu dem LINTNERschen zuviel Zeit und Aufmerksamkeit. Was die von jenen Autoren genannten Mängel des letzteren Verf. betrifft, so kommt die Belästigung durch HCl-Dämpfe nunmehr in Wegfall; das Auftreten von Schleimbildung ist nach dem Vf. sehr selten, und in bezug auf die Verdünnung bedeutet

auch die PAROW-NEUMANNsche Methode keine wesentliche Besserung. Dafür hat die letztere aber den Nachteil, daß durch die Einw. der HCl in der Hitze Gummikörper in Zucker umgewandelt und daher in die gefundene Stärkezahl mit eingerechnet werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 53—56. 7/2. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.) MEISENHEIMER.

J. F. Hoffmann und **A. Ploetz**, *Über eine Methode, die Wasseraufnahmefähigkeit der Mehle zu bestimmen* (vgl. S. 678). Die Verss., die Wasseraufnahmefähigkeit durch Schütteln von Mehl mit W. in graduierten Röhren zu bestimmen, haben Vff. trotz der guten Übereinstimmung der Werte untereinander vorläufig aufgegeben, weil die Zahlen sich mit dem Zeitverlauf rasch änderten. Zweckentsprechend scheint folgende Methode zu sein: 50 g Mehl werden mit 200 g W. gut angerührt, das Gemisch wird 1 Stunde stehen gelassen, das über dem Mehle befindliche W. abgegossen und der Teig ohne Verlust auf eine Porzellanplatte (26 × 26 cm groß, 6—8 mm dick) gegeben. Eine zweite solche Platte deckt man über den Teig, legt einige Blätter Filtrierpapier darüber und auch unter die Doppelplatte, dann belastet man sie mit einem Kilogrammgewicht u. läßt sie 20 Minuten stehen. Hierauf wird der Teig gewogen. Von dem Gewicht werden 50 g abgezogen, und die gefundene Zahl verdoppelt, gibt die Wasseraufnahme des Mehles in % ausgedrückt. Die Hauptschwierigkeit dieser Methode besteht in der Säuberung der Platten. Vff. konnten diesen Punkt noch nicht erledigen. Vielleicht führt folgende Behandlung zum Ziele: Die aufrechtstehenden Platten sind 1. 1 Std. mit verd. HCl, 2. nach dem Eintauchen in h. W. mit verd. NaOH zu kochen, 3. sind sie dann bis zum nächsten Tage in einem langsam fließenden Wasserstrome zu spülen, 4. hierauf werden die Platten einen Tag auf dem Backofen und schließlich einige Stunden in demselben getrocknet. Für Roggenmehl ist dies Verf. nicht anwendbar. — Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate bestätigen die bekannte Erfahrung, daß die Wasseraufnahmefähigkeit mit dem Eiweißgehalt der Mehle wächst. Da nun aber auch der Zustand der Eiweißstoffe die Wasseraufnahmefähigkeit bezüglich die Backfähigkeit beeinflußt (vgl. HOFFMANN, Wchschr. f. Brauerei **1907**. Nr. 18), so wäre zu untersuchen, ob vielleicht die Wasseraufnahmefähigkeit der Gewichtseinheit der Eiweißstoffe (= x) ein zuverlässiges Bild der Backfähigkeit eines Mehles zu liefern imstande ist. Um Vergleiche darüber zu ermöglichen, haben Vff. folgende Gleichung abgeleitet: $x = \frac{W-(A-p_3/100)p_2}{p_1}$, worin $p_3 = 100-(p_1 + p_2)$ ist.

Von 100 g Mehl: Eiweißgehalt = p_1, Stärkegehalt = p_2, Wassergehalt = p_3. Wasseraufnahmevermögen: von 1 g Mehl = W, von 1 g trockener Stärke = A, von 1 g der Stärke im Mehl = y, von 1 g Eiweißstoffe in Mehl = x. Man müßte also gleichzeitig mit verschiedenen Mehlen Backverss. anstellen und x bestimmen und beide Werte vergleichen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **31**. 42—43. 30/1. Berlin.) HEIDUSCHKA.

Peltrisot, *Zum Verfahren von Gastin zum Nachweis von Reis im Getreidemehl.* Vf. ist der Aufforderung GASTINs (cf. S. 300) gefolgt, die von ihm angegebene Methode zum Nachweis von Reis im Getreidemehl (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1207; C. **1906**. I. 280) nachzuprüfen, und kommt zu dem Resultat, daß die GASTINsche Methode zwar recht brauchbar ist, daß es sich aber stets empfiehlt, in zweifelhaften Fällen noch andere Methoden heranzuziehen. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 50—53. Februar. Paris. Ecole de pharmacie.) DITTRICH.

Harry Dunlop, *Prüfung von Spermöl (Döglingstran) und Walrat.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der bei verschiedenen Proben echten Spermöls und Walrats bestimmten Konstanten, bespricht die Verff. zu deren Best. und die Möglichkeit,

mit Hilfe der Konstanten eine Verfälschung beider Prodd. nachweisen zu können. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 63—65. 31/1. 1908. [29/11.* 1907.].) RÜHLE.

Ch. Blarez, *Über Wässerung des Weines; neue Regeln zur Erkennung und zur Beurteilung.* An einer Anzahl Analysen von Weinen verschiedenen, meist französischen Ursprunges zeigt Vf., daß man aus den Beziehungen zwischen dem Alkohol-Gehalt und der Menge der festen SS. einen bestimmten Anhalt gewinnen kann, ob und wie stark der Wein gewässert ist, oder ob er unverfälscht ist. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 47—51. Februar.) DITTRICH.

G. Guérin, *Polarimetrische Prüfung der Rotweine; Bestimmung der reduzierenden Zucker, welche dieselben enthalten können.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 491; C. **1907**. II. 747.) Polarimetrische Prüfung: 60 ccm Wein mischt man mit 30 ccm 10%ig. Mercuriacetatlsg., läßt 2 Stunden stehen u. filtriert. Das farblose Filtrat prüft man im LAURENTschen Polarimeter im 30 cm-Rohr. — Best. der reduzierenden Zucker: Man löst 4 g Mercuriacetat durch Verreiben in 100 ccm Wein, filtriert nach einigen Minuten, versetzt das Filtrat mit überschüss. Zinkstaub, schüttelt einige Augenblicke und filtriert von neuem. In einen ERLENMEYERschen Kolben von 150 ccm Rauminhalt bringt man 5 ccm FEHLINGsche Lsg. (Vorschrift von PASTEUR: 1 ccm = 0,005 g Glucose), 5 ccm Kalilauge u. 50 ccm W., erhitzt zum Sieden u. titriert diese Fl. mit dem entfärbten Wein, bis die blaue Farbe gerade verschwunden, und eine gelbe noch nicht aufgetreten ist. Die Einstellung der FEHLINGschen Lsg. hat durch eine 0,5%ige Glucoselsg. unter den gleichen Versuchsbedingungen zu erfolgen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 57—58. 16/1.) DÜSTERBEHN.

Henry Kraemer und **Harry E. Sindall**, *Die mikroskopische und chemische Prüfung von schwarzem Pfeffer.* Vff. besprechen zuerst die verschiedenen Handelssorten des Pfeffers und seine mikroskopische Unters. Ferner teilen sie die Resultate einer Reihe chemischer Pfefferanalysen mit, die nach den von LEACH (Food-Inspection and Analysis; C. **1904**. II. 1776) angegebenen Methoden ausgeführt wurden, mit Ausnahme der Stärkebestst. Die Stärke bestimmten Vff. nach dem ALLIHNschen Verf.

		Rohfaser	Stärke	Flüchtiger Ä.-Extrakt	Nichtflücht. Ä.-Extrakt	Asche	In 10%ig. HCl unl. Asche
Lampong	1. . . .	13,7	—	0,78	9,82	5,27	1,25
	2. . . .	11,44	—	1,25	9,00	5,70	0,90
	3. . . .	14,48	39,07	—	8,90	6,36	1,15
Pfefferpulver	Höchst .	26,10	44,24	1,70	10,44	6,91	2,08
	Niedrigst	13,38	29,66	0,50	7,78	5,27	0,69
	Mittel .	15,10	37,83	0,86	9,27	6,15	1,17

Zum Schluß geben die Vff. eine Zusammenstellung der bekannten Verfälschungen u. Nachahmungen des schwarzen Pfeffers. Ein von ihnen analysierter verfälschter Pfeffer, der aus Olivenendocarp, Roggen- u. Weizenmehl, einigen Pfefferschalen u. spanischem Pfeffer bestand, zeigte folgende Werte: Rohfaser 44,26%, Asche 7,09%, unl. Asche 3,24%. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 1—11. Jan.) HEIDUSCHKA.

Virginio Lucchini, *Über eine neue Verfälschung des Santonins.* Vf. fand in einigen Handelsproben von Santonin Citronensäure und in geringerer Menge Weinsäure. Der Gehalt an Citronensäure war so groß, daß er sich durch den Geschmack

bemerkbar machte, bei solch großen Mengen läßt sich die Citronensäure durch Erhitzen von 0,1—0,2 g des fraglichen Santonins ca. 15 Minuten lang auf 110° nachweisen. Schon bei einem Gehalt von 10% Citronensäure schmilzt dann das Santonin und die geschmolzene M. färbt sich gelb. (Boll. Chim. Farm. **47**. 7—9. Jan. 1908. [15/9. 1907.] Mailand. Lab. d. Vf.) HEIDUSCHKA.

Pierre Bruylants, *Die Aldehydbestimmung mittels Spektroskop.* Es ist gelungen, die bereits früher (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 217; C. **1907**. II. 847) mitgeteilte spektroskopische Aldehydbest. für quantitative Zwecke, insbesondere zur *Citralbest.*, auszuarbeiten. Als spektroskopischer App. diente das Spektrophotometer von D'ARSONVAL, konstruiert von PELLIN, Paris. Als Reagensien finden Verwendung: eine 3%ig. Lsg. von frischem, defibriniertem Schweineblut, D. ca. 1,055; eine ziemlich stark ammoniakal. Sulfidlsg., die man sich herstellt, indem man Ammoniak, D. 0,94, mit H_2S sättigt und mit mehr als dem gleichen Volumen Ammoniak versetzt, und als Typen zum Vergleich mit einem zur Unters. stehenden *Citronenöl* Lsgg. von 3,4 und 5% Citral in citralfreiem Öl. Die Herst. und Unters. der fraglichen u. der Vergleichsflüssigkeit mit bekanntem Citralgehalt müssen völlig gleichmäßig nebeneinander hergehen. Das gleichzeitige Auftreten des charakteristischen Absorptionsspektrums läßt dann einen ganz sicheren Schluß auf die Gleichheit der Aldehydmengen in beiden Ölen zu. Für *Citronenöl* aus Messina wurde so gefunden: Ernte 1906 4,58—4,65% Citral, Jan. 1905 5,42—5,52%, Nov. 1904 6,47% Citral, für Öl aus Reggio 1906 5,10—5,14%. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 955—77. 9/11. 1907.* Loewen. Univ.) LEIMBACH.

Charles E. Vanderkleed, *Einige Verfahren, Gurjunbalsam im Copaivabalsam nachzuweisen.* Nach einer Kritik der bekannten Prüfungsmethoden des Copaivabalsams auf Gurjunbalsam empfiehlt Vf. als empfehlenswerteste Probe das Verf. von TURNER (Pharm. Zentralhalle **48**. 424; C. **1907**. II. 193). (Amer. Journ. Pharm. **80**. 11—15. Januar. 1908. [16/12. 1907.] Philadelphia. Untersuchungslab. d. H. K. Mulford Co.) HEIDUSCHKA.

Julius Hübner, *Neue Reaktionen zur Charakterisierung der mercerisierten Baumwolle.* Bei einer Unters. über den Färbeprozeß (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1057; C. **1907**. II. 752) wurde auch das *Verhalten von Baumwolle gegen Jodlsg.* studiert. Aus den hierbei gemachten Beobachtungen ließ sich nun ein Verf. ableiten, das zur Unterscheidung von mercerisierter u. nicht mercerisierter Baumwolle und zur annähernden *Best. des Mercerisationsgrades* geeignet ist. Denn mercerisierte Baumwolle hat gegen Jod in wss. Jodkalium bei sehr verschiedenen Konzentrationen ein größeres Absorptionsvermögen als die nicht mercerisierte; außerdem sind aber die verschieden tiefen Braunfärbungen stets etwas heller, wenn die Baumwollprobe gebleicht war, auch wenn beim Bleichen die B. von Oxycellulose vermieden war. Taucht man Baumwollsträhne, die mit verschieden starken Natronlaugen mercerisiert waren, gleichzeitig mit unbehandelter Baumwolle in eine $^1/_{100}$-n. Jodlsg., so beobachtet man momentan eine schöne Abstufung der Braunfärbung, deren Tiefe mit der Konzentration der Natronlauge zunimmt. Die quantitative Best. des absorbierten Jods ergibt, daß mercerisierte Baumwolle das größere Absorptionsvermögen besitzt, und daß, wie beim Färben mit substantiven Baumwollfarbstoffen, die unter Spannung mercerisierte weniger Jod absorbiert als die eingelaufene (vgl. SCHAPOSCHNIKOW, MINAJEW, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**. 81; C. **1905**. I. 906).

Ein weiterer Unterschied zeigt sich beim Behandeln der mit Jod gefärbten Baumwolle mit W.; das deutliche Braun der kurze Zeit in $^1/_{10}$-n. Jodlsg. getauchten

Strähne wird bei 2—3-maligem Waschen mit W. schokoladenfarbig, um nun bei gewöhnlicher Baumwolle schnell zu verschwinden, während die mercerisierte Probe tiefdunkelblau wird, bei fortgesetztem Waschen aber gleichfalls schnell entfärbt wird; wäscht man aber mit einer 2%ig. KJ-Lsg., so wird die gewöhnliche Baumwolle langsamer weiß, die mercerisierte bleibt dagegen braunschwarz, ohne daß der Farbenumschlag eintritt. Die von SCHWALBE (S. 239) beobachtete durch Jodjodkalium sofort auftretende Blaufärbung von Cellulose konnte nicht bestätigt werden. Werden die mit KJ-Lsg. gewaschenen Proben weiter mit W. behandelt, so tritt dann wieder Blaufärbung der mercerisierten Baumwolle auf. Zur Best. des Mercerisationsgrades verwendet man eine Lsg. von 30 g Jod in 100 ccm einer gesättigten KJ-Lösung und wäscht darauf mit 2%ig. KJ-Lösung; die schwarzbraune Farbe ist um so beständiger, je konzentrierter die Mercerisationslauge war, ohne daß direkte Proportionalität bestände; bei 70° Tw. der Lauge erfolgt die Entfärbung aber schneller als bei 60° Tw. (vergl. HÜBNER, POPE, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 404; C. **1904**. I. 1625). Zur Untersuchung gefärbter Proben muß man diese entweder von der Farbe befreien oder mit gleich gefärbten Normalproben vergleichen. Die relative Beständigkeit der Jodfärbungen kann auch beim Liegen der Proben an der Luft festgestellt werden, wobei dieselben Beziehungen wie beim Waschen bestehen; das Ausbleichen an der Luft kann durch vorheriges Waschen beschleunigt werden und erfolgt wieder schneller, wenn mit Wasser als wenn mit 2% wss. KJ gewaschen wurde.

Ein sehr bequemes Reagens zur Unterscheidung von gewöhnlicher u. mercerisierter Baumwolle besteht in einer Lsg. von 280 g Chlorzink in 300 ccm W. zu welcher 0,005 g Jod gesetzt sind; in dieser Lsg. bleibt erstere praktisch weiß, während die andere dunkelblau wird. Da die Wrkg. dieser Lsg. von der Konzentration des Chlorzinks u. des Jods, andererseits aber auch vom Mercerisationsgrad der Baumwolle abhängig ist, so kann man aus den Konzentrationsverhältnissen einer Lsg., welche eine Baumwolle in einer bestimmten Nuance färbt, nach einer empirischen Skala den Mercerisationsgrad bestimmen. Eine gefärbte Stoffprobe braucht nur entfärbt zu werden, wenn die Jodfärbung nicht sicher zu erkennen ist. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder mit gesättigter Chlorzink-, Natriumsulfid- u. Bariumquecksilberjodidlsg. mercerisierte Baumwolle gibt ebenfalls die blaue Farbenrk., nicht aber die mit Salzsäure, Kaliumquecksilberjodid oder Jodkalium behandelte.

Schließlich wurden auch Jodlsgg. in Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Aluminiumchloridlsg. untersucht, unter denen sich die letztere als sehr brauchbar erwies. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 304. 30/12. 1907; Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 105—11. 15/2. [10/1.*]; Chem.-Ztg. **32**. 220. 29/2.) FRANZ.

Technische Chemie.

A. Goldberg, *Chemie des Wassers.* Bericht über die Fortschritte. (Chem.-Ztg. **32**. 173—75. 19/2. 187—89. 22/2. 203—5. 26/2.) BLOCH.

Aufhäuser, *Das Kesselspeisewasser und seine Reinigung im Lichte der physikalisch-chemischen Theorien.* Zusammenfassender Vortrag über diesen Gegenstand. Bei der Besprechung der chemischen Gleichgewichtsänderungen im Kesselwasser führt Vf. den Begriff der statischen (Reaktionsfähigkeit der gel. Stoffe untereinander, sowie [primäre Korrosion] mit dem Kesselmaterial und [sekundäre Korrosion infolge der sauren Rk.] mit dem W. selbst) und der dynamischen (Wrkg. der Wärme, des Druckes, Massenwrkg. des W. [Hydrolyse]) Momente ein. (Protokoll der 37. Dele-

gierten- und Ingenieurversammlung des Internationalen Verbandes der Dampfkesselüberwachungsvereine [Verlag BOYSEN und MAASCH, Hamburg]; nach Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 301—2. 14/2. [11/1.].) GROSCHUFF.

A. Müntz u. **E. Lainé**, *Über die Verwendung von Torf zur Reinigung der Abwässer.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 466; C. **1907**. I. 1158). Die Höhe der Torfschicht betrug 1,60 m; der Torf war ziemlich kompakter Brenntorf aus den oberen Lagen der Torfmoore der Somme, er wurde in kantige, etwa eigroße Stücke zerkleinert, in Kreidemilch getaucht u. zur Aufnahme der nitrifizierenden Bakterien mit Gartenerde versetzt. Das Abwasser passierte von einem Sammelkasten aus ununterbrochen Septiktanks vorstellende Gefäße, in denen es die suspendierten groben Stoffe absetzte, bevor es auf die Torfschicht gelangte. Der Zufluß des Abwassers erfolgte automatisch mit Unterbrechungen von 3—5 Min. Diese Einrichtung arbeitete von Anfang Mai bis zum 15. Dezember, ohne an ihrer Wirksamkeit etwas eingebüßt zu haben. Pro qm Torfoberfläche wurden 3000 l Abwasser in 24 Stunden derart gereinigt, daß das NH_3 vollständig verschwunden, der organische N um fast 85% und die gesamte organische Substanz um 91% abgenommen hatte, u. die Anzahl der auf Gelatine entwicklungsfähigen Bakterien pro ccm W. von 3000000 auf 363 zurückgegangen war. Das gereinigte W. war klar, geruchlos u. ging nicht in Fäulnis über. Bei einem Zufluß von nahezu 4 cbm W. pro qm Torfoberfläche u. 24 Stunden war die Reinigung auch noch eine genügende. Nach einem vorübergehend stärkeren Zufluß des Abwassers war bei wieder eintretendem normalem Zufluß die ursprüngliche Wirksamkeit der Torfschicht sofort wieder hergestellt. Stärker, z. B. mit Mistjauche verunreinigte Abwässer wurden bei entsprechend reguliertem Zufluß ebenfalls vollständig gereinigt.

Nur ein Teil des verschwindenden NH_3- und organischen N findet sich als Nitrat-N im gereinigten W. wieder; der Rest wird durch oxydierend wirkende Bakterien direkt zu gasförmigem N verbrannt. Diese N-Entw. ist um so beträchtlicher, je mehr kohlenstoffhaltige organische Substanz im W. vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 53—58. [13/1.*].) DÜSTERBEHN.

Ed. Mihoul, *Anwendung und Prüfung des Kalkes.* Es werden kurz die wichtigsten Industriezweige, in denen gebrannter Kalk verwendet wird, aufgezählt u. die Unters. von solchem und von Kalkmilch, sowie die verschiedenen Arten Kalk zu löschen und die günstigsten Bedingungen hierfür besprochen. (Bull. scientif. de l'association des élèves des écoles spéciales **9**. Nr. 6—8; Collegium **1908**. 33—36. 25/1. 37—38. 1/2.) RÜHLE.

Wilhelm Venator, *Über Eisenlegierungen und Metalle für die Stahlindustrie.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der für die Eisenindustrie wichtigen Kenntnisse und Erfahrungen über Spiegeleisen, Ferromangan, Ferrosilicium, Ferromangansilicium, Silicospiegel, Aluminium, Ferroaluminium, Ferrochrom, Nickel, Ferronickel, Ferronickelchrom, Ferrowolfram, Wolframmetall, Ferromolybdän, Ferrovanadium, Ferrotitan, Ferrophosphor, Carborundum unter besonderer Berücksichtigung der Rohmaterialien für diese Stoffe, der Herst., der Zus., der Eigenschaften, der Verwendung, des Preises, der Handelsgebräuche. Zuletzt weist Vf. auch auf die aluminothermisch hergestellten Metalle hin. (Stahl u. Eisen **28**. 41—49. 8/1. 82—86. 15/1. 149—56. 29/1. 255—62. 19/2. Düsseldorf.) GROSCHUFF.

W. Gahl, *Zur Kenntnis der Graphitausscheidung in Eisenkohlenstoffschmelzen hohen Kohlenstoffgehaltes.* Nach Vf. reicht die von GOERENS (Stahl u. Eisen **27**. 1093; C. **1907**. II. 857) für die Bildung der „Graphitnuß" gegebene Hypothese

(sekundärer Zerfall von primär ausgeschiedenem Zementit) nicht aus, da das Eisen der Nuß von der noch vorhandenen Schmelze aufgelöst und der Graphit dann ebenfalls als Garschaum aufgetrieben werden müßte. Vf. dehnt, in Anlehnung an die von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. **37**. 303; C. **1903**. II. 1355) für zwei Stoffe, die eine Verb. eingehen, gegebene Theorie, das Schmelzdiagramm für *Eisen-Zementit* über den F. des Fe_3C hinaus. Außer dem Eutektikum ($Fe + Fe_3C$) muß dann ein zweites, (Fe_3C + Graphit), zwischen etwa 6,67 und 7,52% C existieren. Die bekannt gewordenen „übereutektischen" Fe-C-Legierungen besitzen in ihrer Mikrostruktur Anzeichen, daß die B. des Graphits aus stark unterkühlten Schmelzen erfolgt ist (langgestreckte, primäre Nadeln). Indem der primär ausgeschiedene Graphit den Anstoß zur B. des Eutektikums, entweder (Fe + Graphit) oder (Fe_3C + Graphit), gibt, werden die primären Graphitnadeln vom Eutektikum umhüllt und ihr Emporsteigen verhindert, falls die Unterkühlung so groß war, daß die freiwerdende Krystallisationswärme nicht hinreicht, die Schmelze auf, bezw. über die eutektische Temperatur zu erwärmen. Eutektisch gebildeter Zementit zerfällt bei der während des Krystallisierens langsameren Abkühlung unter B. sekundären Graphits. — Die starke B. von Garschaumgraphit bei den Verss. von OSANN (Stahl u. Eisen **27**. 1491 u. 1529; C. **1907**. II. 1942) erklärt sich aus der sehr langsamen Abkühlung der Schmelzen; sämtlicher primär gebildeter (übereutektischer) Graphit konnte infolgedessen dem Auftrieb folgen. (Stahl u. Eisen **28**. 225—29. 12/2. Clausthal. Metallograph. Lab. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

Henry M. Lane, *Eine volumetrische Studie über Gußeisen.* Da die Summe der fremden Elemente in Gußeisen ihrem Gewichte nach verhältnismäßig klein ist, obwohl ihr Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens recht groß ist, berechnet Vf. von den in Frage kommenden Stoffen „Volumenfaktoren", welche angeben, wievielmal mehr Raum das betreffende Element einnimmt als die gleiche Gewichtsmenge Eisen, u. gibt mit Hilfe dieser Faktoren die Verunreinigungen in Vol.-% an. Der Mn-Gehalt scheint dann wenig verändert, der Gehalt an Stoffen, welche das Eisen stark beeinflussen (Si, C, P), dagegen sehr vergrößert; z. B. enthielt amerikanisches Gießereiroheisen in Gew.-% zusammen 6,94% (2,00 Si, 0,04 S, 0,70 P, 0,70 Mn, 3,50 C), in Vol.-% dagegen 35,73% (8,00 Si, 0,16 S, 3,11 P, 0,70 Mn, 23,76 C). Vf. erläutert dies durch einige Schaubilder näher. Da manche Elemente mit Fe Verbb. eingehen, ist diese Darst. gewissen Einschränkungen unterworfen. Die aus den D.D. der einzelnen Elemente berechnete D. der Legierung stimmt nur selten mit der wirklichen D. der Legierung überein. — Ein Eisenguß, der mehrere Monate in 1%ig. HCl gelegen hatte, zeigte das gleiche Aussehen wie vorher, war aber sehr leicht, dabei spröde und zerbrechlich geworden und stellte nach der chemischen Unters. nur das Skelett der Verunreinigungen dar. Ähnlich muß nach Vf. Gußeisen beim Tempern zerbrechlich werden, wenn die Temperkohle vergast wird, die größten Festigkeitseigenschaften aber erhalten, wenn es nur gerade bis über den Umwandlungspunkt und nur so lange erhitzt wird, bis aller gebundene Kohlenstoff in Temperkohle umgewandelt ist. (Proceedings of the Amer. Soc. of Mechanical Engineers **1907**. 467. November 1907. Cleveland; Stahl u. Eisen **28**. 268—71. 19/2. 1908.) GROSCHUFF.

K. Andrlík, V. Stanék und **J. Urban**, *Bericht über Versuche zur Feststellung der Ursachen eines abnormal weichen Schlammes.* Vff. konnten durch Unters. eines Schlammes der Schlammpressenstation einer Zuckerfabrik, der anfänglich zusammenhängend, dann zerfließlich wurde, nachweisen, daß nicht chemische Ursachen vorlagen, sondern mechanische, hauptsächlich wohl in Mängeln der Schlammpumpe u.

der Filtertüchersorte. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 203—8. Januar. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

J. Dostál, *Der Diffusionsprozeß bei heißer und bei gewöhnlicher Arbeit.* An der Hand von Beispielen erläutert Vf. die Vorteile der heißen Diffusionsarbeit, die darin bestehen, daß dichtere Diffusionssäfte von höherem Reinheitsquotienten erzielt werden. Durch Erhitzen der Säfte in den Zirkulationsanwärmern mit Dampf aus dem II. oder I. Körper der Abdampfstation erzielt man eine bedeutende Ersparnis an scharfem Dampf. Die Anwärmung der Batterie ohne Injektor ist eine gleichmäßige, unabhängig vom Willen des Arbeiters. Auch findet keine Verdünnung des Saftes durch Wasser aus dem scharfen Dampf des Injektors statt. Verluste an Zucker durch Bakterien werden hinfällig. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 280 bis 290. Svojšic.) BRAHM.

V. Harlay, *Vorkommen des giftigen Sternanis im Handel.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich zurzeit wieder giftiger Sternanis von Illicium religiosum im Handel befindet, der wie folgt leicht zu erkennen ist. Unter den Bruchstücken auf dem Boden des Aufbewahrungsgefäßes finden sich neben den braunroten, etwas abgeplatteten Samen des echten Sternanis von Illicium verum blasse, gelbliche, gewölbtere u. bauchige, welche auf einer schwach geneigten Fläche leicht ins Rollen kommen. Die Innenseite der Samenbehälter des falschen Sternanis ist blasser, als diejenige der echten Früchte. Beim Kauen eines Stückchens der verdächtigen Frucht empfindet man sofort einen intensiv sauren Geschmack, gefolgt von einem aromatischen, etwas campherartigen, während die echte Frucht sofort süß, dann schwach sauer und zugleich stark anisartig schmeckt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 112—15. 1/2.) DÜSTERBEHN.

Icilio Guareschi, *Über die Farben der Alten.* II. Teil. *Vom XV. bis zum XIX. Jahrhundert. Das „Plichto" von Giovanventura Rosetti 1540.* Von dieser umfangreichen Studie läßt sich ein genaues Referat nicht geben, es sei daher nur einiges aus dem Inhalt dieser für die Geschichte der Färberei wie der chemischen Technik überhaupt wertvollen Abhandlung kurz hervorgehoben. Vf. bespricht zunächst das XV. Jahrhundert, in dem z. B. CENNINO CENNINI eines der wertvollsten Bücher über die Technik der Malerei u. der Farben schrieb, aus dem das Bologneser Manuskript oder Segreti per colori (vgl. Vf., Atti R. Accad. Torino **1905**; C. **1905**. II. 371) stammt. In dem XVI. Jahrhundert blühten die Künste und besonders die Malerei, viele Schriften beschäftigen sich mit ihrer Technik; wichtig ist das „Il Plichto" genannte Werk von GIOVANVENTURA ROSETTI, von dem Vf. einen sorgfältig durchgesehenen, mit Anmerkungen und Erklärungen erläuterten Abdruck nach der zweiten Ausgabe aus dem Jahre 1548 gibt. Vf. führt dann kurz die im XVII. und XVIII. Jahrhundert erschienenen Arbeiten an, um zum Schluß die bisher veröffentlichten Studien über die von den Alten verwandten Farben, so z. B. die Unterss. von CHAPTAL, GIOVANNI FABBRONI, GIUSEPPE BRANCHI, DAVY, DUMAS u. PERSOZ u. a. zu schildern. (Estr. aus Supplemento Annuale all'Enciclopedia di Chimica **23**. 133 SS. Dez. 1907.) ROTH-Cöthen.

Georges Brindejonc, *Bericht über die Veränderungen des natürlichen Kautschuks.* Vf. hat den Einfluß von Sonnen- u. diffusem Tageslicht, von Hitze, NaCl u. verd. Essigsäure u. Phenol auf den Kautschuk von Landolphia Hendelotii studiert und dabei festgestellt, daß der durch eines dieser Agenzien unmerklich beeinflußte Kautschuk sich fortgesetzt weiter verändert, wenn auch die direkte Ursache zu dieser Veränderung verschwunden ist. Benutzt wurde bei diesen Verss. ein selbst

aus der trockenen Rinde der genannten Landolphiaart extrahierter Kautschuk und ein Eingeborenenprod. Direktes Sonnenlicht verändert den Kautschuk rasch, vor allem an feuchter Luft, während in W. eingetauchter Kautschuk unverändert bleibt. Die Wrkg. der Sonnenbestrahlung ist eine Hitzewirkung. Diffuses Licht wirkt bei mäßiger Stärke nicht merklich auf den Kautschuk ein. Das tropische Klima ist nur dann schädlich, wenn Feuchtigkeit gleichzeitig zugegen ist. Ein mit 0,2—1%ig. Kochsalzlsg. getränkter Kautschuk verändert sich an feuchter Luft im Laufe von 20—30 Tagen; das Gleiche gilt für 1%ig. Essigsäure- u. Phenollagg. — Die untersuchten Eingeborenenprodd. enthielten zwischen 0,01 und 0,84% NaCl. Da die kochsalzhaltigsten Prodd. in der Regel die besten waren, so dürfte daraus zu folgern sein, daß durch viel NaCl die Koagulation beschleunigt, das Prod. ein kompakteres u. wasserärmeres wird u. rascher trocknet. Der Milchsaft gärt also weniger, u. der Kautschuk ist dem Einfluß der ihn verändernden Agenzien weniger lange ausgesetzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 39—42. 5/1.) DÜSTERBEHN.

R. Griffiths, *Bemerkungen zur Aldehydgerbung.* Die Aldehydgerbung ist das älteste der bestehenden Gerbverff., denn auf der Entstehung von Aldehyden beruht die gerbende Wrkg. von Fetten u. Ölen, die zuerst zum Gerben verwendet wurden (Sämischgerberei); das nach erfolgter Gerbung abgepreßte Öl wird als „Dégras" oder „Sodoil" bezeichnet. Sobald man erkannt hatte, daß die Wrkg. von Fetten u. Ölen nicht auf einem Überziehen der Hautfaser mit einer Fettschicht beruht, wie anfänglich angenommen wurde, sondern auf der B. gewisser Aldehyde, die sich durch Oxydation der Fette u. Öle bilden, war die direkte *Verwendung von Aldehyd* gegeben. Nach PAYNEs englischem Patent werden eine Lsg. von *Formaldehyd* u. eine solche von Na_2CO_3 verwendet u. die zu gerbenden Häute und Felle in einer Trommel damit in Berührung gebracht. Die Gerbung dauert je nach der Art der Häute ½—6 Stdn. Formaldehyd wirkt indes nicht nur in alkal., sondern auch in saurem Mittel, z. B. mit unterschwefligsaurem Na oder mit Natriumdisulfit, am besten indes mit Salzen, wie Alaun u. a. Der Bedarf an Formaldehyd beträgt etwa ½% vom Gewichte der zu gerbenden Häute. Formaldehydleder ist Chromleder sehr ähnlich, insbesondere hinsichtlich seiner großen Widerstandskraft gegen W. u. seiner großen Zugfestigkeit. Es kann, wenn mehr Aufmerksamkeit auf seine Herst. verwendet wird, ein ernster Konkurrent für letzteres bei der Herst. gewöhnlichen Schuhleders werden, zumal, wenn es der Preis des Chroms nötig machen sollte, sich nach einem Ersatze dafür umzusehen. Eine Verb. der Chromgerbung mit der Aldehydgerbung bietet keinen wahrnehmbaren Vorteil; ist sie aus gewissen Gründen ratsam, so empfiehlt es sich, Chrom im ersten und Aldehyd im zweiten Bade anzuwenden. In der Herst. von extraktgegerbtem Sohlleder wird Formaldehyd ziemlich ausgedehnt verwendet, doch bedarf es hierzu gewisser Erfahrung. Bei seiner direkten Anwendung übt Formaldehyd eine härtende und verdickende Wrkg. auf die Hautsubstanz aus und verleiht somit dem Leder die für Sohlleder erforderlichen Eigenschaften. (The Leather Trades' Review **41**. 28; Collegium **1908**. 44. 1/2. 46—48. 8/2.) RÜHLE.

Johannes Paessler, *Welche Farbe erteilen die verschiedenen pflanzlichen Gerbmaterialien dem Leder?* Je nach der Art des Gerbmateriales ist die Lederfarbe mehr hell oder dunkel, mehr rötlich oder gelblich; sie erleidet unter dem Einflusse des Lichtes Veränderungen, die meist in einem Dunkelwerden äußerlich erkennbar werden, das aber auch je nach der Art der Gerbmaterialien verschieden weit geht. Die Farbe des Leders ist wichtig, wenn es gefärbt werden soll, besonders mit einer hellen Farbe; hierzu werden hellfarbige Leder benötigt, die nur wenig nachdunkeln. Zur Herst. solchen Leders müssen also Gerbmaterialien benutzt werden, die dem Leder eine helle, lichtbeständige Farbe verleihen.

Um die verschiedenen Gerbmaterialien nach dieser Richtung hin zu prüfen, hat Vf. völlig kalkrein gemachte Rindsnarbenspaltstücke mit selbst aus verschiedenen normalen Gerbmaterialien und Handelsgerbextrakten hergestellten Brühen gegerbt, die Lederstücke gut ausgewaschen u. im Dunkeln, auf Rahmen gespannt, getrocknet. Hierauf wurde jedes Stück in 3 Teile geteilt, von denen das eine im Dunkeln, die beiden anderen 2 Monate im Hellen aufbewahrt wurden, mit dem Unterschiede, daß das eine davon hierbei zerstreutem Tageslichte, das andere möglichst direktem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Um einen zahlenmäßigen Ausdruck für die hiernach eingetretenen Veränderungen zu gewinnen, wurde dann die Farbe der verschiedenen Lederproben mittels des LOVIBONDschen Tintometers (vergl. PROCTER und PARKER, Journ. Soc. Chem. Ind. **1895**. 124; PROCTER-PAESSLER, Leitfaden für gerbereichemische Unterss. S. 140) gemessen; bekanntlich schließt man hierbei aus der Anzahl der Einheiten der Grundfarben auf die Farbstärke u. aus dem Verhältnis dieser Einheiten zueinander auf den Farbton. Die tintometrischen Messungen wurden von **Sluyter** ausgeführt. Sie sind in einer Tabelle zusammengestellt und gestatten folgende Schlüsse: das hellste Leder liefern Würfelgambir, Sumach, Sumachextrakt u. Algarobilla, das dunkelste u. roteste die Mangrovenrinde. Sumach, Sumachextrakt und Gambir geben einen neutralen Farbton, bei Algarobilla überwiegt das Gelb. Einen neutralen, aber stärkeren Farbton geben Myrobalanen, Valonea, Knoppern, kaltlöslicher Quebrachoextrakt, Eichenholz- und Kastanienholzextrakt u. Trillo. Eine gelbliche bis gelbbraune Farbe liefern Dividivi, Eichen- u. Fichtenrinde, Fichtenlohextrakt u. Malletrinde. Einen hellrötlichen bis hellbraunen Farbton geben Mimosenrinde und regulärer u. geklärter Quebrachoextrakt.

Durch die Belichtung der Leder hat eine Zunahme der Farbstärke, stärker im direkten Sonnenlichte als im zerstreuten Lichte, stattgefunden, doch ist die Zunahme u. die Änderung des Farbtones verschieden. Am wenigsten verändern sich in beiderlei Richtung mit Sumach, Sumachextrakt und Gambir gegerbte Leder; Mangrovenleder wird nur unbedeutend dunkler. Mit Valonea, Trillo, Knoppern, Eichenholz- oder Kastanienholzextrakt gegerbte Leder verändern sich auch nur wenig, stärker mit Algarobilla u. Dividivi gegerbte. Sehr stark dunkeln mit Eichen- u. Fichtenrinde und Fichtenlohextrakt gegerbte Leder nach, ohne sich indes hinsichtlich des Farbtones zu verändern. Mit Mimosen- u. Malletrinde, Quebrachoholz oder regulärem oder geklärtem Quebrachoextrakt gegerbtes Leder nimmt nicht nur an Farbstärke zu, sondern das Leder wird auch ausgesprochen rotbraun. (Deutsche Gerberzeitung **50**. 260—62; Collegium **1908**. 48—51. 8/2. 53—56. 15/2. Freiberg. Deutsche Vers.-Anst. für Lederind.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8a. Nr. 195315 vom 17/10. 1905. [12/2. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 175664 vom 26/6. 1903.)

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen, glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier oder dergl.* Um die mit Hilfe von *Cellulose*, bezw. ihren Derivaten wie *Nitrocellulose*, *Acetylcellulose*, *Viscose* etc. auf Geweben, Papier etc. erzeugten seidenähnlichen Effekte noch zu steigern, den Unterlagen einen weichen und gefälligen Griff zu verleihen und sie gegen die Einw. von W. und Klebstoffen zu sichern, werden nun die genannten Unterlagen mit Fetten, freien Fettsäuren, Harzen, Wachsen, Estern, höheren Alkoholen, kurz mit *wachs-*, *fett-* oder *harzartigen*

Substanzen oder deren Derivaten (Estern, Salzen etc.) für sich oder im Gemische untereinander oder mit anderen Fixier-, bezw. Appreturmitteln, Farbstoffen oder Pigmenten vorbehandelt.

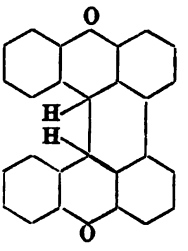
Kl. 8a. Nr. 195456 vom 22/7. 1906. [14/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175664 vom 26/6. 1903; vgl. früheres Zus.-Pat. 195315, vorstehend.)

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen, glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier oder dergl.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun noch dahin verbessert, daß an Stelle der dort geschützten Viscose ihre *Verb. mit den Metallen der Magnesiumgruppe*, insbesondere das in verd. Alkalien, Ammoniak, Lagg. alkal. Salze etc. gelöste, durch Fällen einer neutralen oder schwach sauer gemachten Viscose mit einer Zinksalzlsg. erhaltene *Viscosezinksalz* verwendet wird.

Kl. 8m. Nr. 195076 vom 7/2. 1906. [4/2. 1908].

Roland Scholl, Kroisbach b. Gras (Österreich), *Verfahren zum Fixieren der nach dem Patent 190799 aus Dianthrachinonyl und seinen Derivaten erhältlichen Produkte auf der Faser.* Um die gemäß Pat. 190799 (vgl. S. 568) aus *α-Dianthrachinonyl* erhaltenen neuen *Anthracenderivate*, denen jetzt (vergl. S. 569) die nebenstehende Formulierung gegeben wird, auf der Faser zu fixieren, küpt man sie nun entweder mit alkal. Küpungsmitteln (Hydrosulfit) und färbt aus der Küpe auf die Faser auf (Baumwolle z. B. mit grüner Farbe, welche beim Waschen in Gelb von ausgezeichneter Echtheit übergeht), oder man druckt sie mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien und dämpft hierauf, oder man druckt sie mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali und passiert hierauf durch Alkali.



Kl. 10a. Nr. 195316 vom 28/12. 1906. [10/2. 1908].

Thomas Parker, London, *Verfahren zur Herstellung eines rauchlos verbrennenden, harten Brennstoffes durch trockene Destillation bituminöser Kohle.* Einen harten, nicht bröckelnden, weder abfärbenden noch rußenden Brennstoff, der sich wegen dieser Eigenschaften besonders für die Verwendung in menschlichen Wohnungen und auf offenen Herden eignet, erhält man nun durch Dest. von bituminöser Kohle, indem man die Kohle bis zu einer Temperatur, bei welcher alle was., teerartigen Bestandteile, sowie die leuchtenden (schweren) KW-stoffgase entweichen (ca. 430°), in Muffeln, Retorden oder dgl. erhitzt und in dem Augenblicke, wo die Entw. der leuchtenden Gase aufhört und die der nichtleuchtenden, leichten KW-stoffe beginnt, die Dest., und zwar zweckmäßig durch Zuleiten von Wasserdampf unterbricht. Selbstverständlich werden die sich bei dem Verf. ergebenden Destillationsprodd. in üblicher Weise gewonnen, bezw. verwertet.

Kl. 12a. Nr. 195080 vom 13/11. 1906. [6/2. 1908].

Wilhelm Ostwald, Gross-Bothen, Prov. Sachsen, *Verfahren zur Beseitigung und Kondensation von Nebeln in der chemischen Technik.* Wie gemäß Pat. 163370 (vgl. C. **1905**. II. 1205) Nebel durch wechselnde Temperaturen beseitigt werden können, so gelingt dies nun auch dadurch, daß man das Nebelgemisch wechselnden Drucken aussetzt, z. B. indem man die Nebel durch eine Kolben- oder Membranpumpe gehen läßt. Weiter kann man Temperatur- u. Druckunterschiede gleichzeitig anwenden. Besonders einfach gestaltet sich dies, wenn man in der Nebelatmosphäre einen geeigneten *Ton* erzeugt, der ja bekanntlich Druck- und Temperaturschwankungen in der Zeitfolge seiner Schwingungen bedingt. So

kann man z. B. durch eine nach Art der „*chemischen Harmonika*“ konstruierte Vorrichtung mittels einer brennenden Flamme in einem Teile der Rohrleitung einen passenden Ton erzeugen, wie auch durch den Nebel selbst, oder ein Hilfsgas eine Pfeife betätigen lassen, oder endlich auf mechanischem Wege, z. B. mittels eines *Wagnerschen Hammers*, passende Resonanzflächen zum Ertönen bringen.

Kl. 12b. Nr. 195934 vom 7/6. 1906. [29/2. 1908].
(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amer. Patentanmeldung vom 4/1. 1906 gewährt.)

William Bickham Dennis, Blackbutte, V. St. A., *Verfahren zum Behandeln von Erzen und anderen Stoffen.* Das Verf. bezweckt, Stoffe aller Art, insbesondere Erze, zu irgend welchen Zwecken (Abtreibung, Röstung, Chlorierung usw.) möglichst schnell und ökonomisch mittels eines Stroms h. Gase auf die für den jeweiligen Zweck erforderliche Temperatur zu bringen. Dies wird in erster Reihe dadurch erzielt, daß der zu behandelnde Stoff und das die Wärme abgebende Mittel von dem kühleren Teil des App. nach dem heißeren Teil in derselben Richtung mit voneinander unabhängigen Geschwindigkeiten geführt werden; dabei wird der zu behandelnde Stoff in Teile geteilt, d. h. in einzelne Kammern des App. verteilt, in denen jeder einzelne Teil für sich erwärmt wird, während durch jede einzelne Zone, bezw. Kammer ein Gemisch von brennbarem Gas und Luft geführt und in jede folgende Zone zu den Abgasen der vorhergehenden Zone eine zusätzliche Menge frischen Brenngases und frischer Luft hinzugefügt wird. Diese Luft wird durch das fertig behandelte Erz vorgewärmt, während das Brenngas durch eine Überhitzerkammer geleitet wird, welche gleichzeitig zum Abscheiden des Staubes dient. Die einzelnen Kammern, deren Böden durch drehbare Roststäbe gebildet werden, durch deren Drehung der zu behandelnde Stoff durch die einzelnen Kammern geschickt wird, besitzen Regulierorgane, um ihnen die für sie erforderliche Menge Brenngas und Luft zuführen zu können.

Kl. 12d. Nr. 195188 vom 19/4. 1906. [20/2. 1908].

Gustav Hoppe, Helsingfors, Finnland, *Verfahren zum Waschen und Reinigen von Knochenkohle.* Bei diesem neuen Verf. zum Waschen und Reinigen von Knochenkohle wird h., reines oder mit Chemikalien versetztes W. im Kreislauf von oben nach unten durch die Kohle hindurchgeleitet, wobei sowohl die außen anhaftenden als auch die eingesogenen Unreinigkeiten aufgelöst und mitgenommen werden. Bisher erfolgte der Kreislauf der Waschflüssigkeit von unten nach oben, hierbei wurden aber die oberen Kohlenstücke angehoben, gegeneinander zerrieben und fortgetrieben, also Verluste herbeigeführt. Damit die Fl. bei ihrer Abwärtsbewegung in gleichmäßiger Säule von oben nach unten sinkt, um stets eine gleichmäßige Reinigung zu gewährleisten, wird die Waschung in einem Bottich vorgenommen, auf dessen falschem Boden die Kohle lagert, während in einer seitlichen Kammer angebrachte Dampfinjektoren die Waschflüssigkeit unter dem Siebboden fort und in die seitliche Bottichkammer saugen, in der sie in die Höhe steigt. und von wo sie wieder oben auf die Kohle aufließt, hierbei einen Kreislauf beschreibend, während welchem sie selbst zum Kochen erhitzt wird u. infolgedessen eine intensive Waschung der Kohle bewirkt.

Kl. 12h. Nr. 195117 vom 3/3. 1906. [7/2. 1908].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung festhaftender Bleisuperoxydüberzüge auf Elektrodenkohle durch Elektrolyse von Bleisalzlösungen, insbesondere für die Verwendung als Anoden in*

Chloridlösungen. Ein Übelstand der namentlich für die *Alkalichloridelektrolyse* empfohlenen, mit Bleisuperoxydüberzügen versehenen Kohlenelektroden ist das schlechte Haften dieser Überzüge; dies soll nun vermieden werden, wenn man die Kohleplatten vor dem Einhängen in die Superoxydbäder mit irgendwelchen Substanzen imprägniert, welche ihre Poren verstopfen. Am geeignetsten scheint zu dem Zweck das *Imprägnieren mit Paraffin oder Fetten, festen Fettsäuren, Ceresin* usw. zu sein. Derartig vorbehandelte Kohlen unterliegen keinem anodischen Angriff mehr und bedecken sich z. B. im sauren Bleinitratbade mit einem glatten, festhaftenden Überzug von Superoxyd, der so fest mit der Unterlage verbunden ist, daß beim Zerschlagen der ganzen Elektrode die Bruchstelle der Kohle mit der des Superoxyds häufig genau zusammenfällt.

Kl. 12i. Nr. 194880 vom 26/10. 1906. [8/2. 1908].

Albert Johan Petersson, Alby, Schweden, *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Calciumcarbid.* Das Verf. bezweckt, die bekannte Herst. von Calciumcarbid mit getrennter Einführung der Beschickungsteile Kohle u. Kalk, wobei der Strom hauptsächlich durch die vom Kalk umbettete Kohle geleitet wird, kontinuierlich zu gestalten, indem beide Beschickungsteile derart, z. B. mittels eines geeignet gestalteten Beschickungstrichters, u. ununterbrochen von oben in den elektrischen Ofen zugeführt werden, daß sie senkrechte oder nahezu senkrechte, sich in der angegebenen Weise umschließende Schichten bilden, so daß die Kohle den in unmittelbarer Berührung mit den Elektroden kommenden Teil der Beschickung ausmacht. Diese wird dadurch in solchem Grade erhitzt, daß der Kalk in den Übergangsschichten zwischen Kohle u. Kalk reduziert wird, wobei entweichendes Kohlenoxyd u. Carbid entstehen. Letzteres schm., sammelt sich auf dem Boden des Ofens in geschmolzenem Zustande u. kann in geeigneten Zwischenräumen abgestochen werden, während das Kohlenoxyd wirtschaftlich ausgenutzt werden kann (vgl. nachstehendes Pat. 195189).

Kl. 12i. Nr. 195189 vom 26/10. 1906. [20/2. 1908].

Albert Johan Petersson, Alby, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Carbid im elektrischen Ofen unter Verbrennung von Gasen innerhalb der Ofenbeschickung.* Um das bei der Darst. von Carbid entstehende *Kohlenoxyd* (vgl. vorstehend) bei dem Prozeß selbst zu verwerten, hat man es bereits in der Beschickung selbst durch Einblasen von Luft verbrannt, wobei aber die Gefahr besteht, daß auch ein Teil der Beschickungskohle verzehrt wird. Um dies zu vermeiden, wird nun das Kohlenoxyd bei dem Verf. des vorst. Pat. u. analogen Verff. ausschließlich in der die Kohle umgebenden, bezw. von dieser getrennten Kalkschicht durch Einführung von Luft, sei es durch Eindrücken oder Einsaugen, verbrannt.

Kl. 12i. Nr. 194882 vom 22/2. 1907. [7/2. 1908].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem, pulverigem Natriumhydrosulfid.* Das Verf. besteht darin, daß man über festes, pulvriges *Schwefelnatrium* bei höherer Temperatur (ca. 300°) *sauerstofffreies Schwefelwasserstoffgas* leitet. Der Schwefelwasserstoff wird dabei unter B. von *festem, pulverigem Hydrosulfid* absorbiert, während bei niedriger Temperatur die Rk. unvollständig ist. Enthält der verwendete Schwefelwasserstoff *Kohlensäure*, so kann der schädlichen Einw. dieses Gases auf das Reaktionsprod. vorgebeugt werden, wenn dem Schwefelnatrium so viel *Kalkmehl* zugemengt wird, als dem Kohlensäuregehalt des angewandten Schwefelwasserstoffs entspricht.

Kl. 12i. Nr. 194947 vom 5/12. 1905. [8/2. 1908].

Isaiah Lewis Roberts, Brooklyn, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Salzsäure aus molekularen oder ungefähr molekularen Mengen von Chlor und Wasserstoff.* Um bei dem bekannten Verf. zur Herst. von Salzsäure durch Verbrennung von Chlor in Wasserstoff sogleich ein reines, von letzterem freies Prod. zu erhalten, werden nun molekulare oder ungefähr molekulare (z. B. elektrisch erhaltene) Mengen von Chlor u. Wasserstoff in der Weise zur Rk. gebracht, daß die Gase durch besondere Rohre einem Verbrennungsraum zugeführt werden, in welchem sie unmittelbar nach dem Zusammentreffen durch Entzündung zur Vereinigung gelangen.

Kl. 12i. Nr. 194948 vom 12/2. 1907. [10/2. 1908].

Thomas Adam Clayton, London, *Schwefelofen mit regulierbarem Luftventil.* Um das die Verbrennung des Schwefels regulierende, bisher vom Arbeiter bediente Luftventil selbsttätig durch die durch den brennenden Schwefel erzeugte Hitze, u. zwar unter Benutzung der Differentialbewegung zwischen einem erhitzten und einem k. Rohr, zu regulieren, ist in dem Schwefelofen ein Rohr angeordnet, welches entweder innerhalb der Schwefelcharge oder zweckmäßig in einiger Entfernung über dieser angebracht ist. Das eine Ende des Rohres ist mit der einen Ofenwandung fest verbunden, während das andere sich durch die entgegengesetzte Wandung des Ofens frei hindurchbewegen kann u. einen Zapfen trägt, an welchem ein Hebel eingreift. Innerhalb dieses Rohres ist ein zweites Rohr angeordnet, welches mit dem ersten durch einen Zapfen verbunden ist. Eine Packung aus Asbest oder einem ähnlichen, nicht brennbaren Material ist in dem Zwischenraum zwischen dem inneren u. dem äußeren Rohr untergebracht. Das innere Rohr wird durch einen Wasserstrom kalt gehalten. An dem Ende des inneren Rohres, welches nach außen aus dem äußeren Rohr heraustritt, ist das Auge eines Hebels befestigt, an welchem das Ende des äußeren Rohres angreift. Das äußere Ende dieses Hebels steht auf irgendeine Weise mit dem Lufteinlaßventil in Verb. Wenn das äußere Rohr mit den durch die Verbrennung des Schwefels entstehenden Gasen in Berührung kommt, dehnt es sich aus, während das innere Rohr annähernd seine ursprüngliche Länge behält. Die durch diese Ausdehnung des äußeren Rohres verursachte Bewegung wird auf den Hebel übertragen, welcher so das äußere Ende des genannten Hebels zwingt, auf das Lufteinlaßventil einzuwirken u. damit den Eintritt der Luft in den Ofen zu gestatten. Infolgedessen wird, wenn die Temperatur des Schwefelofens auf eine bestimmte Höhe steigt, Luft in den oberen Teil des Ofens einströmen können. Man kann auch das innere, vom Wasser gekühlte Rohr an irgendeinem Punkte unterhalb oder außen an dem genannten Ofen anbringen u. die Ausdehnung des Bodens des Ofens anstatt des äußeren Rohres dazu benutzen, das genannte Ventil zur Wrkg. zu bringen.

Kl. 12i. Nr. 194949 vom 4/5. 1907. [7/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189320 vom 12/9. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1950.)

Erich von Seemen, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Magnesiumsilicaten aus Magnesia und Kieselsäure im elektrischen Ofen nach Patent 189320.* Um Magnesiumsilicate von noch höherem Magnesiagehalt (über 70% Magnesia), die sich der reinen geschmolzenen Magnesia nähern, welche infolge ihrer außerordentlich großen Beständigkeit u. wegen deren hohen F. technisch sehr wertvoll ist, im Schmelzfluß gemäß dem Hauptpat. zu erzielen, wird nunmehr der Schmelzprozeß einer noch leichtflüssigen Mischung von Magnesia u. Kieselsäure auf einem künstlich gebildeten Metallbade durchgeführt. Da die Kieselsäure sich in Ggw. eines solchen, vorzüglich eines *Eisenbades*, leicht reduzieren läßt, gelingt es auf diese Weise, der in fl. Zustand übergeführten Mischung von Magnesia und Kieselsäure

so viel der letzteren durch Reduktion zu entziehen, um ein gut geschmolzenes krystallisiertes Magnesiumsilicat von beliebig hohem Magnesiumgehalt zu erhalten. Das Metallbad kann in diesem Prozeß stets bis zu einem gewollten Grad mit reduziertem Silicium gesättigt und kontinuierlich abgezogen und durch frisches Metall ersetzt werden.

Kl. 12i. Nr. 195437 vom 15/7. 1906. [26/2. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 179513 vom 20/6. 1905; vgl. C. 1907. I. 1081.)

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorür enthaltenden Flüssigkeiten.* Es hat sich ergeben, daß die *Öle*, namentlich *Mineralöle* das *Arsenchlorür* auch aus solches enthaltenden Fll. aufzunehmen vermag, wenn es mit diesen Fll. in innige Berührung gebracht wird, wobei der Effekt erhöht wird, wenn die Fll., bevor sie mit dem reinigenden Öl in Berührung kommen, gekühlt werden. Ist das Arsen nicht in der Form des Chlorürs vorhanden, so muß es erst in diese übergeführt werden, da sonst die Wrkg. nicht eintritt. So kann man schwache Salzsäure durch Einleiten von Salzsäuregas so weit anstärken, daß das Arsen in Arsenchlorür übergeführt wird; ebenso kann man in arsenhaltiger Schwefelsäure durch Einleiten von Salzsäuregas das vorhandene Arsen ebenfalls in Arsenchlorür überführen. In beiden Fällen kann alsdann das Arsenchlorür in der beschriebenen Weise durch Öl ausgeschüttelt werden. — Die Benutzung *leicht spaltbarer Fettsäureglyceride* zur *Reinigung von arsenhaltigen Mineralsäuren* ist vom Patentschutz ausgeschlossen.

Kl. 12i. Nr. 195525 vom 1/2. 1905. [26/2. 1908].

Olga Niedenführ geb. **Chotko**, Halensee b. Berlin, *Turmartige Kondensationsvorrichtung für Gase und Dämpfe, z. B. für Salzsäure, mit ihre Wände durchdringenden Kühlrohren.* Um bei der Kühlung von *Salzsäurekondensationstürmen* mittels deren Wände durchdringender Kühlröhren ein Bersten der Wände u. andere Übelstände zu vermeiden, werden nun die Enden der etagenförmig übereinander angeordneten Kühlrohre zu einer Anzahl paralleler, von oben nach unten verlaufender und unter sich in keinem Zusammenhang stehender Kühlschlangen verbunden.

Kl. 12i. Nr. 195639 vom 19/5. 1905. [25/2. 1908].
(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amerik. Anm. vom 12/11. 1904 gewährt.)

M. Couleru, Buchillon, Schweiz, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten der Alkalien.* Das neue Verf. bezweckt eine Verbesserung der Elektrolyse unter *Zusatz von Chromat in neutraler Lsg.*, wodurch die Anwesenheit von Alkali u. Hypochlorit vermieden werden soll, und besteht darin, daß man zur Erhaltung der Neutralität die Chloride solcher Metalle in Anwendung bringt, die durch Alkali gefällt werden. Danach kommen überhaupt folgende in Betracht: 1. Chloride solcher Metalle, deren Oxyde oder Hydroxyde durch Alkali gefällt werden, ohne oder nur in geringem Maße von den Hypochloriten beeinflußt zu werden; zu diesen gehören: die Chloride des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Eisens, Zinks etc.; 2. Chloride solcher Metalle, deren Hydroxyde durch Alkali gefällt werden und zugleich unter Mitwirkung der Hypochlorite wertvolle Nebenprodd. liefern; zu diesen gehören: die Chloride des Bleies, Mangans, Zinns etc. Das *Magnesium-* u. *Bleichlorid* sind am leichtesten u. bequemsten anwendbar; was den Kathodenbeschlag betrifft, den man bei Verwendung des Magnesiumsalzes erhält, so ist er bei einiger Erfahrung u. Übung leicht auf ein Mindestmaß herabzusetzen, u. in diesem Falle wird dieser geringe Beschlag

zwischen Anode und Kathode isolierend wirken, was öfters von Vorteil sein kann. Bei Anwendung von Magnesiumchlorid verlaufen folgende Prozesse:

$MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2 + 2KCl$ u. $Mg(OH)_2 + 2KOCl =$ Magnesiumhypochlorit.

Chlormagnesium bildet dabei ein Hydroxyd, das nicht reines $Mg(OH)_2$ ist, sondern ein Gemenge von $Mg(OH)_2$ mit wenig Hypochlorit, also eine nicht genau definierbare, aber dem Chlorkalk ähnliche Verb. Bei Anwendung von Bleichlorid spielen sich folgende Vorgänge ab:

$$PbCl_2 + 2KOH = Pb(OH)_2 + 2KCl \text{ und}$$
$$Pb(OH)_2 + KClO = PbO_2 + KCl + H_2O.$$

Diese beiden Rkk. verlaufen fast quantitativ, alles Blei wird ausgeschieden, falls nicht ein Überschuß von Bleichlorid angewendet wurde, dabei wird als wertvolles Nebenprod. *Bleisuperoxyd* gewonnen. Die beste Reaktionstemperatur liegt bei ungefähr 75°. Die Halogensalze werden in Lsg. angewandt oder auch in fester Form; letzteres ist bei Blei praktischer; selbstverständlich muß dieses dann fein pulverisiert sein. Der Zusatz erfolgt direkt in die Zellen oder in den zirkulierenden Elektrolyten, bei Bleichloridzusatz in besonderen Bottichen, in denen das Superoxyd sich rasch absetzen kann. Die erzielte Stromausbeute ist etwa 90% für Kalium- und 85% für Natriumchlorat.

Kl. 12i. Nr. 195896 vom 10/3. 1907. [28/2. 1908.]

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Chlorverbindungen des Kalks und konzentrierten Calciumhypochloritlösungen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man bei der Darst. von *fl. Chlorkalk* länger Chlor in das Kalkhydrat einleitet, so daß die D. der filtrierten Lsg. größer wird als 1,15, wl. *Verbb. des gebildeten Hypochlorits mit Kalk* ausfallen, wodurch sich der Gehalt der Lsgg. an wirksamem Chlor verringert. Diese bisher noch nicht beschriebenen Verbb. krystallisieren in gut ausgebildeten Krystallen, da sie sich aber mit W. zersetzen, also nicht umkrystallisiert werden können, so sind sie schwierig analysenrein herzustellen. Ohne Zweifel handelt es sich um verschiedene Verbb., die nach der Formel $Ca(OCl)_2 \cdot x\,Ca(OH)_2$ zusammengesetzt sind. Die Verbb. $Ca(OCl)_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2$ u. $Ca(OCl)_2 \cdot 4\,Ca(OH)_2$ wurden isoliert. Diese basischen Verbb. sind diejenigen Körper, die beim Auflösen von gewöhnlichem Chlorkalk in W. im Rückstand wirksames Chlor hartnäckig zurückhalten, denn zu ihrer vollständigen Zersetzung in Kalk und gelöstes Hypochlorit ist viel W. notwendig, und die Zersetzung geht nur langsam vonstatten. Die in Chlorhalklsgg. häufig auftretenden feinen Trübungen und auch manche andere noch ungeklärten Eigenschaften des gewöhnlichen Chlorkalks dürften auch auf das Vorhandensein dieser basischen Verbb. zurückzuführen sein. Technisch wichtig ist ferner, daß diese Verbb. durch weiteres Behandeln mit Chlor wieder unter Lsg. des gebundenen Moleküls $Ca(OCl)_2$ u. Chlorierung der abgespaltenen Moleküle $Ca(OH)_2$ zerlegt werden. Wird also eine chlorierte Kalkmilch von D. 1,16 mit einer gewogenen Menge Kalk versetzt, und dann unbekümmert um das Ausfallen der basischen Verbb. so lange Chlor eingeleitet, bis die basischen Verbb. sich wieder zerlegt haben, so kann man zu *Chlorkalklösungen von beliebiger Konzentration* kommen. Ja man kann diese Konzentration so weit treiben, daß das *reine krystallisierte* $Ca(OCl)_2$ direkt oder durch Zusatz eines ll. Salzes (z. B. Chlorcalcium) ausfällt, worauf es dann eventuell nach dem Auswaschen schnell getrocknet werden kann.

Kl. 12i. Nr. 194994 vom 22/2. 1907. [4/2. 1908].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Über-*

führung von Schwefelnatrium in wasserfreies Natriumcarbonat und nahezu unverdünnten Schwefelwasserstoff durch Umsetzung mit Natriumbicarbonat. Die bisher nicht erreichte quantitative Zerlegung von Schwefelnatrium in wasserfreies Natriumcarbonat und unverd. Schwefelwasserstoff durch Natriumbicarbonat, gemäß der Gleichung: $Na_2S + 2NaHCO_3 = 2Na_2CO_3 + H_2S$, wobei man bisher Wasser in fl. Form zusetzte, soll nun gelingen, wenn man das W. in Form von Dampf zur Anwendung bringt, also pulveriges *Schwefelnatrium* mit der nahezu äquivalenten Menge *Natriumbicarbonat* innig gemischt und das Gemenge unter Überleiten von *Wasserdampf* erhitzt wird. Es wird ein natriumcarbonathaltiges Produkt erhalten, das vollkommen frei von Sulfiden ist. Der in demselben enthaltene, aus dem Schwefelnatrium stammende Überschuß an Kohle wird beim Lösen der erhaltenen Soda in verwendbarem Zustand wieder erhalten. Das erhaltene Schwefelwasserstoffgas ist nahezu unverdünnt und außer für die Darstellung von Schwefel nach Chance für die verschiedensten Zwecke in hohem Grade geeignet.

Kl. 12m. Nr. 195287 vom 23/1. 1907. [10/2. 1908].

Max Herzberg, Hagen i. W., *Verfahren zur Herstellung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat.* Um bei der bei Weißglut stattfindenden Zerlegung des Bariumcarbonats in Bariumoxyd u. Kohlensäure eine Umkehrung der Rk.

$$BaCO_3 \rightleftharpoons BaO + CO_2$$

zu verhindern, hat man dem Carbonat zwecks schneller Fortführung der Kohlensäure bereits verschiedene, in der Hitze Gase entwickelnde Stoffe (Bariumcarbid, Bariumnitrat und reduzierende Mittel) zugesetzt; das neue Verf. verwendet zu dem Zweck mit großem Vorteil einen Zusatz von *Bariumsuperoxyd.* Erhitzt man ein Gemisch von BaO_2 mit $BaCO_3$, z. B. gleiche Teile, schnell bis zur Weißglut, so gibt BaO_2 seinen Sauerstoff ab, der im Entweichen die Kohlensäure mitnimmt. Gleichzeitig verhindern die durchbrechenden Sauerstoffbläschen das gleichmäßige Zusammenfließen der M. und wirken aufrührend.

Da aus dem Bariumoxyd der Regel nach Bariumsuperoxyd dargestellt wird, so vermeidet man also die besondere Darst. eines Hilfsmittels wie Nitrat und Carbid. Ferner kann man vor vollständiger Zers. des Bariumsuperoxyds die Temperatur bis zur Weißglut steigern und ermöglicht so die vollständige Austreibung der Kohlensäure, was bei Anwendung von Bariumnitrat nicht der Fall ist. Ein weiterer technischer Vorteil ist der, daß das entweichende Gas sehr sauerstoffreich, also nach Entfernen der Kohlensäure daraus vorzüglich zum Regenerieren des Bariumoxyds in Superoxyd zu gebrauchen ist, so daß man im gewissen Sinne einen Kreisprozeß vor sich hat.

Kl. 12n. Nr. 195523 vom 27/8. 1904. [19/2. 1908].

O. Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von Alkalimanganaten.* Alkalimanganate zerfallen leicht gemäß der Gleichung:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

in Permanganate und Mangansuperoxyd. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß diese Rk. umkehrbar ist. Behandelt man nämlich *Mangansuperoxyd*, besonders solches von hydratischer Form, bei Ggw. starker alkalischer Laugen unter starkem Erhitzen und Umrühren mit *Kalium- oder Natriumpermanganat*, so findet eine sehr vollkommene Umsetzung im umgekehrten Sinne der obigen Gleichung statt, falls man dafür Sorge trägt, daß das Permanganat jeweils nur in sehr geringer Konzentration vorhanden ist, weil dasselbe andernfalls bei dem langsamen Gang der Umsetzung größtenteils unter Sauerstoffentw. zu

Manganat zerfällt, ohne zur Oxydationswrkg. gekommen zu sein. Gibt man also z. B. das zu oxydierende Mangansuperoxyd, in einer etwa 30—40%ig. Kalilauge suspendiert, gleichzeitig mit einer geringen Menge von Permanganat oder Manganat in den Anodenraum eines elektrolytischen Bades und elektrolysiert unter starkem Umrühren u. Erwärmen, so wird durch das vorhandene Permanganat aus Mangansuperoxyd Manganat gebildet; das letztere geht durch die Wrkg. des Stromes in Permanganat über, welches seinerseits weiteren Braunstein in Manganat verwandelt etc. Da das Permanganat bei der Elektrolyse jeweilig nur in sehr geringen Mengen entsteht, so kommt es unter diesen Umständen nach dem oben Gesagten in sehr vollkommener Weise zur Wrkg. Dabei läßt sich das zur Einleitung des Prozesses erforderliche Permanganat auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. *Ferricyankalium* ersetzen. Durch die Wrkg. des Stromes wird sowohl das Manganat als das entstandene Ferrocyankalium wieder in die höhere Oxydationsstufe übergeführt, und beide vermögen somit aufs neue Mangansuperoxyd zu oxydieren. Aber je mehr das Manganat sich anreichert, desto mehr überwiegt seine Wrkg. über die des Ferricyankaliums, welches bald vollständig entbehrlich wird. Statt auf elektrolytischem Wege läßt sich das bei der Umsetzung von Mangansuperoxyd mit Permanganat entstehende Manganat auch nach rein chemischen Methoden in Permanganat überführen u. dadurch zu neuer Oxydationswrkg. befähigen. In gleicher Weise wie auf das Mangansuperoxyd läßt sich das beschriebene Verf. auch auf andere, *niedere Oxyde des Mangans* anwenden, wie sie z. B. bei manchen organischen Oxydationen mittels Permanganats neben dem Superoxyd in mehr oder weniger großen Mengen entstehen.

Kl. 12n. Nr. 195524 vom 27/8. 1904. [15/2. 1908].

O. Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur Hydratisierung von Oxyden des Mangans.* Der mineralische *Braunstein* läßt sich nur schwer hydratisieren; gemäß dem neuen Verf. sollen sich nun mineralische oder sonst schwer angreifbare Oxyde des Mangans, insbesondere Mangandioxyd leicht hydratisieren lassen, wenn man dieselben mit alkalischen Laugen, event. unter Druck, erhitzt. — Von den bisherigen Verf. zur Darst. von hydratischem Braunstein unterscheidet sich das neue wesentlich dadurch, daß diese Darst. weder durch Oxydation von niederen, noch durch Zers. von höheren Sauerstoffverbb. des Mangans stattfindet, sondern daß das Endprod. die gleiche Oxydationsstufe wie das Ausgangsprod. besitzt, von dem es sich nur durch einen gewissen Gehalt an Hydratwasser unterscheidet.

Kl. 12o. Nr. 193661 vom 28/11. 1906. [27/12. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung leicht löslicher und beständiger Doppelverbindungen des Thioharnstoffs mit Silbersalzen.* Wenn man die Einw. des Thioharnstoffs auf *Silbersalze* in der Weise vornimmt, daß mindestens 5 Moleküle auf 1 Atom Silber zur Einw. gelangen, so entstehen Prodd., die anscheinend im Molekularverhältnis 1 : 5 zusammengesetzt sind und sich von den früher bekannten durch ihre große Beständigkeit und außerordentlich leichte Wasserlöslichkeit unterscheiden. Die neuen Prodd. sind wegen ihrer Reizlosigkeit und erheblichen Tiefenwirkung von großem therapeutischen Wert. Aus *Chlorsilber* und *Thioharnstoff* erhält man durch Eindampfen der entsprechend zusammengesetzten Lsg. im Vakuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus A. die Verb. $AgCl \cdot 5CH_4N_2S$, in W. sll., in h. absol. A. l. Die Verb. aus *Silbernitrat* und Thioharnstoff ist auch in W. ll.

Kl. 12o. Nr. 193767 vom 18/2. 1906. [27/12. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Dar-*

stellung von Methylencitronensäure. Das Verf. zur Darst. von *Methylencitronensäure* besteht darin, daß man entweder 1. *Citronensäure* mit *Methylensulfat, Methylendiacetat, Methylenchloracetat* oder Substanzen, aus denen diese Methylenierungsmittel entstehen, oder mit *Trioxymethylen* in Ggw. von Säureanhydriden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors behandelt, oder 2. Trioxymethylen auf *Acetylcitronensäure* einwirken läßt. Bei dieser Arbeitsweise erhält man fast die theoretische Ausbeute.

Kl. 12o. Nr. 193830 vom 18/3. 1906. [7/1. 1908].

Société anonyme des produits chimiques de fontaines, Lyon-Monplaisir, *Verfahren zur Darstellung von Dimethylsulfat.* Das Verf. zur Darst. von *Dimethylsulfat* ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Chlorsulfosäure* oder *Schwefelsäureanhydrid* bei Ggw. von *Tetrachlorkohlenstoff* auf *Methylalkohol* einwirken läßt und nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs das aus *Methylschwefelsäure* bestehende Reaktionsprod. in der bekannten Weise der Dest. im Vakuum oder unter Druck unterwirft.

Kl. 12o. Nr. 193958 vom 22/9. 1905. [9/1. 1908].

Camille Dreyfus, Basel, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden und Polyoxyaldehyden oder von unvollständig alkylierten aromatischen Polyoxyaldehyden oder von Gemischen derselben durch Spaltung der entsprechenden Alkyläther.* Das Verf. zur Darst. von aromatischen *Oxyaldehyden* und Polyoxyaldehyden oder von unvollständig alkylierten aromatischen Polyoxyaldehyden oder von Gemischen derselben durch Spaltung der entsprechenden Alkyläther ist dadurch gekennzeichnet, daß als Spaltungsmittel wasserfreies sublimiertes *Aluminiumchlorid* verwendet wird. Es gelingt also, Aldehydphenoläther mit Aluminiumchlorid zu verseifen, ohne daß die Aldehydgruppe angegriffen wird.

Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *1,2-Dioxy-4-benzaldehyd* (*Protocatechualdehyd*), *1-Oxy-2-methoxy-4-benzaldehyd* (*Vanillin*) und *Isovanillin* aus *Veratrolaldehyd* durch Einw. von Aluminiumchlorid auf die Bzl.-Lsg. unter schließlichem Erwärmen bis 150°. Ersetzt man den Veratrolaldehyd durch einen Monooxyaldehydalkyläther, z. B. *Anisaldehyd*, so erhält man als Endprod. ein Gemisch von Anisaldehyd und *p-Oxybenzaldehyd*, welche durch Natronlauge voneinander getrennt werden. Aus *Heliotropin* gewinnt man als Endprod. *Protocatechualdehyd.*

Kl. 12o. Nr. 193959 vom 14/8. 1906. [13/1. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Benzanthronreihe.* Es wurde gefunden, daß sich Benzanthron und Benzanthronchinolin, sowie die Derivate dieser Verbb. leicht und glatt durch Halogen oder Halogen entwickelnde Substanzen mit oder ohne Anwendung von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in Halogenderivate überführen lassen. Die Benzanthrone liefern nach dem vorliegenden Verf. entweder Monosubstitutionsprodd., oder bei energischer Einw. des Halogens höher substituierte Derivate. Die Benzanthronchinoline werden durch Halogene etwas schwerer als die Benzanthrone substituiert. Die Halogenderivate des Benzanthrons enthalten mindesten ein Halogenatom im Benzanthronring. Es ergibt sich dies daraus, daß bei der Oxydation die Monohalogenbenzanthrone in eine halogenfreie *Anthrachinon-1-carbonsäure* übergehen. Die Halogenderivate bilden wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen. *Monobrombenzanthron*, aus *Benzanthron* durch Brom in Eg.-Lsg. bei 100°, krystallisiert aus A. oder Eg. in gelben, glänzenden Nadeln oder Blättchen, F. 170°; Lsg. in kons. Schwefelsäure kirschrot ohne Fluorescenz, in 23%ig. Oleum rot mit schwach gelbbrauner Fluorescenz. Benzanthron gibt mit

der für die B. von Dibrombenzanthron berechneten Menge Brom unter verschiedenen Bedingungen ein *Dibrombenzanthron*, das aus Nitrobenzol und Eg. in kleinen, gelben Nadeln, F. 257°, krystallisiert u. in meisten organischen Lösungsmitteln bedeutend schwerer l. als das Monobromderivat ist. *Monochlorbenzanthron* krystallisiert aus Eg. in goldgelben Nadeln, F. 176°. Bei weitergehendem Chlorieren entsteht ein Gemisch von zwei isomeren Dichlorbenzanthronen, von denen das wl. *Dichlorbenzanthron* aus Nitrobenzol oder Essigsäureanhydrid in langen, gelben Nadeln, F. 269°, krystallisiert, während das leichter l. durch Fällen der Nitrobenzolmutterlaugen mit viel A. in kleinen, gelben, krystallinischen Flocken erhalten wird. Aus Eg. krystallisiert es in langen, gelben Nadeln vom F. 218°.

Die beiden isomeren Dichlorbenzanthrone zeigen in ihren Rkk. kaum Unterschiede. Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe auf, in konz. Schwefelsäure carmoisinrot ohne Fluorescenz.

Aus *Benzanthron-2-sulfosäure* erhält man durch Bromieren *Monobrombenzanthron-2-sulfosäure*, ein gelbes Pulver, in W., verd. Alkalien und SS. l. mit gelber Farbe; Lg. in konz. Schwefelsäure carminrot ohne Fluorescenz. *Monobrombenzanthronchinolin* krystallisiert aus Xylol in langen, goldgelben Nadeln, F. 298°; in W. und verd. Alkalien unl., in verd. SS. mit gelber Farbe l. Lg. in konz. Schwefelsäure rotgelb ohne Fluorescenz.

Kl. 12e. Nr. 193960 vom 9/9. 1906. [9/1. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung des neutralen Camphersäuresantalolesters*. Das Verf. zur Herst. des neutralen *Camphersäuresantalolesters* besteht darin, daß die neutralen Camphersäurealkylester mit *Santalol* erhitzt werden. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Anwendung von *Camphersäuremethylester* bei 150—200°. An Stelle des Camphersäuremethylesters können die Ester der höheren Alkohole verwendet werden, ebenso kann das Erhitzen der Komponenten in einem indifferenten Gasstrom oder unter vermindertem Druck erfolgen. Der neutrale *Camphersäuresantalolester* bildet ein klares, gelbliches Öl vom spez. Gew. 0,9945 bei 24°, das durch alkoh. Kalilauge nur langsam verseift wird. In Ä., A., Bzl., Chlf., PAe. und Lg. ist er ll. Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack leicht bitterlich. Der neutrale Camphersäuresantalolester ist frei von den nachteiligen Wrkgg. des Santelöls und Santalols und vereinigt speziell bei Prostataerkrankungen die günstigen Wrkgg. der Camphersäure u. des Santalols. Infolge seiner schweren Verseifbarkeit ist seine Wrkg. eine besonders milde, gleichmäßige und anhaltende, da der Organismus den Ester nur langsam in jeweils kleinen aber ausreichenden Mengen spaltet.

Kl. 12e. Nr. 193961 vom 19/9. 1906. [8/1. 1908].

Gustav Heller, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Acylbenzoesäuren aus Phthalsäureanhydrid, Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid*. Es hat sich ergeben, daß die Umsetzung zwischen *Phthalsäureanhydrid* und *Naphthalin* bei Ggw. von *Benzol* ebenso quantitativ und unter denselben Bedingungen verläuft, unter welchen die B. der Benzol- u. Toluylbenzoesäure (ohne den Zusatz von Naphthalin) stattfindet, und daß das erhaltene Prod. höchstens Spuren von Benzoylbenzoesäure enthält. Der Vorgang erfolgt ganz glatt, auch wenn das Naphthalin nur in wenig größerer Menge, als der Theorie entspricht, vorhanden ist, Benzol dagegen im Überschuß. Der Mechanismus der Rk. ist jedenfalls der, daß das zuerst sich bildende Additionsprod. von gleichen Molekülen Phthalsäureanhydrid, Bzl. u. Aluminiumchlorid unter der Einw. des Naphthalins dieses angliedert und das Benzol wieder abstößt, und das entsprechende Zwischenprod. wird dann in *α-Naphthoylbenzoesäure* übergeführt. Ähnlich wie Naphthalin wirken andere hochmolekulare

Kohlenwasserstoffe, z. B. *Anthracen*. *Anthracylbenzoesäure* krystallisiert schwer und ist in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg., ll.

Kl. 12p. Nr. 193740 vom 13/12. 1906. [2/1. 1908].

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung beständiger, wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber. Hexamethylentetramin* verbindet sich mit Silbernitrat zu *Hexamethylentetraminsilbernitrat*, und zwar ist die Zus. dieser Doppelverb. verschieden, je nach den Bedingungen, unter denen die Einw. stattgefunden hat. Läßt man eine mäßig kons. Lsg. von Hexamethylentetramin in eine überschüssige Lsg. von Silbernitrat laufen, so entsteht ein weißer, krystallinischer Nd. von der Zus. $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$. Vereinigt man die Lsgg. aber derart, daß man das Silbernitrat in überschüssige Hexamethylentetraminlsg. laufen läßt, so besitzt der entstehende farblose, krystallinische Nd. die Formel $(C_6H_{12}N_4)_3 \cdot (AgNO_3)_2$ (vergl. GRÜTZNER, Arch. der Pharm. 236. 373; C. 98. II. 663). In dem Hexamethylentetraminsilbernitrat, gleichgültig, nach welcher Art der Herstellung es erzeugt wurde, ist das Silber ziemlich locker gebunden. Beim Kochen mit W. scheidet es sich größtenteils in Form eines Silberspiegels ab, durch Kochsalz oder freie Salzsäure wird es als Chlorsilber, bezw. Hexamethylentetraminchlorsilber, durch Schwefelwasserstoff, bezw. Schwefelammonium als Schwefelsilber gefällt.

Es wurde nun gefunden; daß das Hexamethylentetraminsilbernitrat mit gewissen Eiweißstoffen neue, feste und haltbare Verbb. eingeht, deren wss. Lsgg. das Silber in so fester Form gebunden enthält, daß es in der Lsg. durch die üblichen Reagenzien ohne weiteres nicht mehr nachweisbar ist. Digeriert man z. B. eine mäßig kons. Lsg. von *Albumosen* mit dem krystallinischen Nd. von Hexamethylentetraminsilbernitrat, so löst sich letzteres in großer Menge in der Albumosenlsg. auf, und in dieser Lsg. ist das Silber nun durch Kochsalz, Salzsäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht mehr fällbar. Die Lsg. kann entweder bei gelinder Temperatur im Vakuum unter Lichtabschluß zur Trockne gedampft werden, wobei die neue Silberverb. als bräunlicher Rückstand hinterbleibt, oder das Hexamethylentetraminsilbernitrateiweiß kann aus der kons. Lsg. durch starken A. in gelbbraunen Flocken ausgefällt und getrocknet werden. Die Prodd. sollen in der Therapie verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 193799 vom 17/3. 1907. [7/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191106 vom 9/8. 1906; vgl. C. 1908. I. 499)

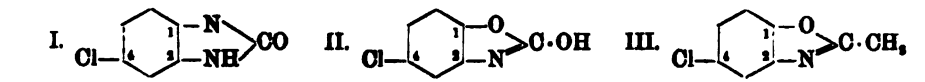
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen*. Die Abänderung des durch Patent 191106 geschützten Verf. zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von *Xanthinbasen* besteht darin, daß man an Stelle der Halogenhydrine hier Alkylenoxyde oder Glykole, gegebenenfalls unter Zusatz wasserbindender Mittel, auf solche Xanthinbasen einwirken läßt, die in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome enthalten.

So entsteht aus *Theophyllin* und *Äthylenoxyd* bei 130° das *1,3-Dimethyl-7-oxäthylxanthin*, F. 158—160°. Als verwendbare Kondensationsmittel sind in der Patentschrift Chlorzink und Salzsäure erwähnt.

Kl. 12q. Nr. 194935 vom 4/11. 1906. [4/2. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der Chloraminophenolsulfosäure* ($OH : NH_2 : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$). Während beim Sulfieren des Acetyl-o amino-p-chlorphenols ($OH : NH \cdot CO \cdot CH_3 : Cl = 1 : 2 : 4$) die Sulfogruppe in 6-Stellung eintritt und so nach dem Verseifen dieselbe Sulfosäure ($OH : NH_2 : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$) entsteht wie beim Sulfieren des

nichtacetylierten Chloraminophenols, tritt nun beim Sulfieren der entsprechenden Carbonylverb., des sog. *4-Chlorketodihydrobenzoxazol*, *4-Chlor-1¹-oxybenzoxazol* oder *Carbonyl-4-chlor-2-aminophenol* (Amer. Chem. Journ. **32**. 26) der Formel I., oder tautomer II., die Sulfogruppe nicht in 6-Stellung, sondern in 5-Stellung ein. Durch Verseifung wird daraus die unbekannte *Chloraminophenolsulfosäure* (*OH : NH_2 : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5*) erhalten, welche ein wertvolles Zwischenprod. für die Darst. von Farbstoffen ist. Sie ist wl. in k. W. Ihre Diazoverb. ist von reingelber Farbe, ll. und fällt durch Zusatz von Salz oder überschüssiger Salzsäure in glänzenden, hellgelben Nadeln aus. Die Sulfierung verläuft ebenso, wenn man an Stelle des chlorierten Oxybenzoxazols das analog konstituierte *4-Chlor-1¹-methylbenzoxazol* oder *Äthenyl-4-chlor-2-aminophenol* (Amer. Chem. Journ. **32**. 42) der Formel III. dem gleichen Verf. unterwirft. Auch hier tritt die Sulfogruppe in 5-Stellung



ein, und es wird zum Schluß durch Behandeln mit verseifenden Agenzien die freie Chloraminophenolsulfosäure gewonnen.

Kl. 12q. Nr. 194951 vom 7/3. 1906. [4/2. 1908].

Fritz Ullmann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von o-nitrierten Aminoderivaten der Benzol- und Naphthalinreihe.* Dieses neue Verf. zur Darst. von o-nitrierten Aminoderivaten besteht darin, daß man *Ammoniak*, bezw. *primäre oder sekundäre aliphatische Amine*, bezw. *primäre oder sekundäre monoalkylierte aromatische Amine der Benzol- und Naphthalinreihe* einwirken läßt auf *Arylsulfosäureoxyarylester* der allgemeinen Formel $R<^{NO_2}_{O \cdot SO_2 \cdot R_1}$ (R und R_1 = Aryl oder substituiertes Aryl der Benzol- und Naphthalinreihe von gleicher oder verschiedener Zus.), welche in dem mit R bezeichneten Rest eine oder zwei Nitrogruppen enthalten, von denen mindestens eine in Orthostellung zur Oxyarylsulfogruppe steht. Die Rk. verläuft in der Weise, daß die Oxyarylsulfogruppe unter Abspaltung einer Arylsulfosäure durch die Aminogruppe, bezw. den betreffenden Aminrest ersetzt wird. Beschrieben ist die Darst. des bekannten *o-Nitrodiphenylamins* (rote Tafeln, F. 74°) durch Erhitzen von *p-Tolylsulfosäure-o-nitrophenylester* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 241) und *Anilin* unter Beigabe von Natriumacetat; desgleichen des bekannten *2,4-Dinitrodimethylanilins* (gelbe Krystalle, F. 87°) aus *Dimethylamin* und *Benzolsulfosäure-2,4-dinitrophenylester* (C. **1900**. I. 543); desgleichen der bekannten *2,4-Dinitrodiphenylamin-2'-carbonsäure* (gelbe Nadeln, F. 262°, Natriumsalz rote Nadeln) aus dem aus *2,4-Dinitrophenol und p-Toluolsulfochlorid erhältlichen Ester* (F. 121°) und *Anthranilsäure*. — *3,5-Dinitro-4-benzylamino-1-methylbenzol*, aus dem aus *p-Toluolsulfochlorid und 3,5-Dinitro-p-kresol erhaltenen Ester* (F. 152°) und *Benzylamin;* orange Nadeln, F. 80°; ll. in h. A., Ä. und Bzl.; unl. in W. und verd. HCl. — *4-Chlor-2,6-dinitro-1-β-naphthylaminobenzol*, aus dem aus *4-Chlor-2,6-dinitrophenol und p-Toluolsulfochlorid erhältlichen Ester* (lange, farblose Nadeln, F. 126°) und *β-Naphthylamin;* granatrote, glänzende Nadeln, F. 201°; wl. in A., ll. in sd. Eg. orangerot. Die Lsg. in alkoh. Natronlauge ist grün, beim Erwärmen braun. — *2,4-Dinitro-1-naphthylphenylamin*, aus dem *p-Toluolsulfosäureester des 2,4-Dinitro-1-naphthols* und *Anilin;* aus Eg. schöne rote Blättchen, F. 182°; swl. in sd. A., ll. in h. Eg. rot und in alkoh. Natronlauge rotviolett. Die trübe rötliche Lsg. in englischer Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Salpetersäure gelb.

2,4-Dinitroanilin (bekannt), aus dem *Toluolsulfoester des 2,4-Dinitrophenols* und trockenem Ammoniak.

Die nach dem neuen Verf. erhältlichen Nitroaminderivate sollen als Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen dienen.

Kl. 22e. Nr. 194237 vom 9/5. 1905. [17/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs.* Dieser neue, in seinen Eigenschaften und auch in seiner Zus. (vermutlich: $C_6H_4\langle^{S}_{CO}\rangle C{=}C\langle^{S}_{CO}\rangle C_6H_4$) an den *Indigo* erinnernde rote Farbstoff wird erhalten, wenn man *3-Oxy(I)thionaphthen-2-carbonsäure*, bezw. das aus ihr durch Kohlensäureabspaltung erhaltene *3-Oxy(I)thionaphthen*, welche durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden, mit Oxydationsmitteln (rotem Blut-

1. $C_6H_4\langle^{S}_{C\cdot OH}\rangle C\cdot OOOH$ $\left(C_6H_4\langle^{S}_{CO}\rangle CHCOOH\right)$ 2. $C_6H_4\langle^{S}_{C\cdot OH}\rangle H$ $\left(C_6H_4\langle^{S}_{CO}\rangle CH_2\right)$

laugensalz, Eisenchlorid, Bichromat, Durchleiten von Luft) behandelt, bis keine Abscheidung des roten Farbstoffs mehr erfolgt. — Verwendet man an Stelle der 3-Oxy(I)thionaphthen-2-carbonsäure, bezw. des 3-Oxy(I)thionaphthens ihre Sulfosäuren, so erhält man bei der Oxydation einen wasserlöslichen Farbstoff. Man kann diesen aber auch in der Weise herstellen, daß man den getrockneten Farbstoff in gleicher Weise wie bei der Darst. der Indigosulfosäure mit sulfierenden Mitteln behandelt.

Kl. 22e. Nr. 194254 vom 23/12. 1905. [21/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194237 vom 9/5. 1905; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten schwefelhaltigen Farbstoffs.* Als weitere Ausführungsform des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß sogar *Schwefel* die Oxydation bewirkt. Die Rk. wird vorteilhaft in Ggw. von Alkalien ausgeführt, wobei naturgemäß Alkalisulfide sich bilden. Es gelingt trotzdem, die Thionaphthenderivate vollständig in den Farbstoff überzuführen, was bei der anerkannten Reduktionswrkg. der Sulfide sehr auffällig ist.

Kl. 22f. Nr. 194179 vom 21/11. 1906. [13/1. 1908].

Richard Lindhorst, Schramberg, *Verfahren zur Herstellung von Brokatfarben aus Conchyliengehäusen.* Dieses Verf. besteht darin, daß man *Conchyliengehäuse* mit h. Alkalilsgg. unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck oder mit h. W. oder h. Salzlsgg. unter hohem Druck oder mit überhitztem Wasserdampf behandelt u. die hierdurch von der darin befindlichen organischen Substanz befreite Muschelsubstanz (Muschelskelette) sodann mechanisch z. B. mittels eines Differentialwalzenganges zerkleinert. Verwendet man schöne farbige Conchyliengehäuse, wie die verschiedenen Arten *Perlmuttermuscheln*, *Heliotis* etc., so erhält man ein in den prächtigsten Farben schillerndes *Brokat für Tapetendruck*, *Chromolithographie*, in der Spielwarenindustrie etc. geeignet. Die verschiedenen Perlmuttermuscheln etc., wie sie das Meer liefert, also nicht geschliffen, lassen sich von der unansehnlichen Kruste durch leichtes Aufklopfen mit einem Hammer befreien, sofern sie vorher mit h. alkal. Lsg. auf 3—7 Atm. erhitzt und wieder abgekühlt werden.

Kl. 22f. Nr. 194301 vom 14/3. 1905. [18/1. 1908].

Josef Machtolf, Böblingen, Württ., *Vorrichtung zur Herstellung von Ruß aus Kohlenwasserstoffen durch Spaltung mittels des elektrischen Funkens oder durch Knall-*

quecksilber etc. Diese Vorrichtung zur Dest. von Ruß, bezw. amorphen Kohlenstoffs aus KW-stoffen, wobei deren Spaltung mittels des elektrischen Funkens oder durch Knallquecksilber etc. bewirkt wird, besteht aus dem Spaltzylinder und dem mit diesem durch ein Übergangsrohr in Verbindung stehenden Rußsammler. Der mit einem Doppelmantel und der Zündvorrichtung nebst den Gasein- u. Auslaßventilen ausgerüstete Spaltzylinder besitzt am Boden ein Auslaßventil für den Kohlenstoff. Innerhalb des Spaltzylinders ist eine Rührvorrichtung angeordnet, welche den den Zylinderwandungen anhaftenden Kohlenstoff abzustreifen hat. Durch das Ventil hindurch und durch das Verbindungsrohr wird derselbe dann von dem bei der Rk. in Freiheit gesetzten Wasserstoff in den Rußsammler befördert; in diesem ist ein vertikal bewegbarer Kolben angeordnet, der den Ruß in ein an den am Boden befindlichen Stutzen angeschlossenes Faß drückt, welch' letzteres durch eine geeignete Vorrichtung dicht gegen den Anschlußstutzen gepreßt wird.

Kl. 22f. Nr. 194939 vom 14/3. 1905. [1/2. 1908].

Josef Machtolf, Böblingen, Württemberg, *Verfahren zur Herstellung von Ruß mit besonders wertvollen Eigenschaften.* Um einen wertvollen, d. h. etwa besonders schweren Ruß, durch die durch Zündung erfolgende Zerlegung (Explosion) der KW-stoffe zu erzeugen, werden die zu zerlegenden KW-stoffe vorgewärmt und gleichzeitig einem variablen Druck unterworfen, wodurch die Spaltung der beliebigsten KW-stoffe ebenso leicht wie die des Acetylens erfolgt, so daß man *Ruß für Tuschen, Tinten, Bleistifte, Lacke, Druckerschwärze, Bogenlampenkohle* usw. erzeugen kann. Die Spaltung läßt sich zunächst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ermöglichen, wenn man dem KW-stoff, beispielsweise dem *Ölgas, Acetylen*, Luft o. dgl. beimengt. Infolge der durch die aufeinanderfolgenden Explosionen im Inneren des Spaltapp. bedingten Temperaturerhöhung kann man den Zusatz von Acetylen, Luft o. dgl. allmählich vermindern, bis schließlich im App. diejenige Temperatur erreicht ist, die ein Arbeiten mit reinem Ölgas gestattet. In diesem Falle genügt es, daß man dem im Spaltraum vorgesehenen Zündkopf (die Zündung kann durch den elektrischen Funken, durch Knallquecksilber usw. erfolgen) nur noch eine ganz geringe Menge von Acetylen, Luft usw. zuführt, welche gerade hinreicht, um die Zündung einzuleiten. Die Vorwärmung des Ölgases kann auch dadurch bewirkt werden, daß man den Spaltapp. durch überhitzten Dampf vorwärmt u. gleichzeitig den Anfangsdruck so regelt, daß die Spaltung erfolgt. Infolge der bei der Explosion frei werdenden Wärme wird der zur Vorwärmung benutzte Dampf noch mehr erhitzt, was den Vorteil mit sich bringt, daß man den anfänglichen Druck wieder reduzieren kann. Nach stattgefundener Explosion wird der abgeschiedene Kohlenstoff in einen Sammler befördert, von wo er in Fässer gefüllt wird. Die Beförderung des Kohlenstoffs erfolgt dabei unter Benutzung des frei gewordenen Wasserstoffs, welcher alsdann vom Sammler nach einem besonderen Behälter abgeleitet wird (vgl. vorst. Pat. 194301).

Kl. 22i. Nr. 194726 vom 2/5. 1906. [29/1. 1908].

Alexander Plöger, Hamburg, *Verfahren der Herstellung eines Leimstoffes unter Verwendung von Zinkoleat.* Zur Herst. dieses *Leimersatzes* wird zunächst ein *verseifbares Öl*, vorzugsweise *Leinöl*, mit *Zinkoxyd* zu einer klebrigen Masse von Leimkonsistenz (*Zinkoleat*) verkocht, dann die so gewonnene M. mittels *Alkali*, eventuell unter Zusatz von etwas *Harz*, wasserlöslich gemacht und endlich mit einem Zusatz von *Amidulin* (ein durch Kochen von Stärke bereiteter eigenartiger Klebstoff) versetzt. Der neue Leimstoff bildet eine stark bindende Masse, die zum Gebrauch in k. W. gequellt und dann durch Wärme verflüssigt werden kann.

Kl. 23a. Nr. 194871 vom 30/3. 1906. [30/1. 1908].

Alfred Chatelan und **Paul Spieß**, Leipzig-Schleußig, *Verfahren zum Reinigen, insbesondere zur getrennten Gewinnung der sauren und neutralen Bestandteile von Fettstoffen aller Art, sowie von Wachsen und Kohlenwasserstoffen oder deren Gemischen.* Um eine Trennung der bei der Neutralisation von Rohfetten, *rohem Wollfett* oder Wachsen entstandenen Seifen und Salze von den *Neutralfetten* ohne Emulsionsbildung zu bewirken, vermischt man nun die mit einer Base (z. B. Kalkhydrat) versetzten (neutralisierten) Fettstoffe, KW-stoffe etc. mit so viel eines der bekannten aufsaugenden Stoffe (*Aluminium-Magnesiumhydrosilicat*, getrocknete Holzabfälle [*Holzschliff*] etc.), daß ein absolut trockenes, staubförmiges Pulver entsteht, worauf das Neutralfett bei gewöhnlicher Temperatur mittels eines flüchtigen Lösungsmittels, z. B. Bzn., extrahiert wird, wobei die Seifen vollständig von den Infiltrationsstoffen (Hydrosilicat etc.) zurückgehalten werden. Erst nach Zusatz von Mineralsäuren und Anwendung h. Extraktionsmittel können dann die freigemachten Fettsäuren gewonnen werden.

Kl. 23c. Nr. 194372 vom 6/12. 1906. [29/1. 1908.]

Thomas Oliver Kent, London, *Verfahren zur Herstellung eines Schmieröls aus dem Pech des Wassergasteers und der Gasöle.* Ein vorzügliches, von Phenolen und Naphthalin freies, dickes Schmieröl von guter Viscosität wird nun aus dem Pech des Wassergasteers oder der Gasöle gewonnen, indem man das Pech in einer geeigneten Destillliervorrichtung (Tonretorte, Koksofen u. dgl.) bei hoher Temperatur der Dest. unterwirft und die übergehenden Dämpfe kondensiert. Dabei kann man behufs Erhöhung des Entflammungspunktes die bei der Dest. zuerst übergehenden Teile gesondert auffangen, so daß sie nicht in das Hauptkondensat gelangen. In der Teerdestillierblase kann man das nach Entfernung der flüchtigen Anteile des Teers zurückbleibende Pech nicht direkt der obigen Dest. unterwerfen, da bei der angewendeten intensiven Hitze der Boden der Blase zerstört werden würde, während die oben genannten Destilliervorrichtungen derselben widerstehen.

Kl. 28a. Nr. 193 842 vom 25/12. 1906. [7/1. 1908].

William G. Roach, Cincinnati, und **Albert C. Roach**, New Port, V. St. A., *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen mit Chromsäure und einem in der Kälte nicht wirkenden Reduktionsmittel.* Um ein Verstopfen der Poren bei der Behandlung der mit Chromsäure imprägnierten Häute mit Reduktionsmitteln zwecks Reduktion der Chromsäure u. Abscheidung von Chromoxyd in den Fasern zu verhindern, wird als Reduktionsmittel ein solches gewählt, welches wie *Glucose, Glycerin* etc., nicht in der Kälte, sondern erst in der Wärme wirkt. Die Häute werden daher, nachdem sie mit dem k. Reduktionsmittel (Glucoselsg.) behandelt (bestrichen) sind, zweckmäßig in einer Dampfkammer oder in einem h. Fettbade oder durch Lagern der Häute in Haufen erwärmt.

Kl. 28a. Nr. 194872 vom 1/8. 1906 [31/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 183415 vom 11/5. 1905; vgl. C. **1907**. II. 960.)

Alexander Kumpfmiller, Höcklingsen b. Hemer i. W., *Verfahren zur Reinigung von Sulfitablauge.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die Abscheidung des nach dem Eindampfen der Sulfitablauge noch in derselben verbleibenden Kalks nicht mehr wie dort durch eine ein unl. Kalksalz bildende Säure (Oxalsäure) geschieht, sondern durch eine S. unschädlich gemacht wird, deren Kalksalz zwar l., aber für die Zwecke, für welche die *Sulfitcelluloseablauge* bestimmt ist, nämlich als Gerb- oder Füllmittel, unschädlich ist. Solche SS. sind die *Milchsäuren*.

Kl. 29b. Nr. 189359 vom 12/12. 1905. [25/1. 1908].

Ernst Willy Friedrich, Blaton (Belgien), *Verfahren zur Herstellung von ammoniakarmen Metallammoniak-Celluloselösungen.* Um Lagg. von gleichem Cellulosegehalt, wie die bisher üblichen, aber unter Verwendung wesentlich geringerer Menge Ammoniak, z. B. nur der Hälfte, herzustellen, was z. B. nicht wegen der Gefahr der Celluloseausscheidung durch Verdünnen einer konzentrierteren Lg. mit W. möglich, wird nun in der Weise verfahren, daß man zunächst nur einen Teil der aufzulösenden *Cellulose* unter Verwendung der üblichen Ammoniakmenge in Lg. bringt, dieser Lg. aber alsdann den Rest der Cellulose in einzelnen Teilmengen mit neuen Mengen Ammoniak zuführt, wobei aber das Ammoniak an Konzentration abnimmt. In gleicher Weise wird auch bei dem Auflösen anderer Materialien, wie z. B. *Seide*, verfahren. Von dem Verf. des franz. Pat. 356402, wonach *ammoniakarme Celluloselösungen* dadurch gewonnen werden, daß man aus den mit dem üblichen Ammoniakgehalt gewonnenen Celluloselagg. einen Teil des Ammoniaks, z. B. durch Absaugen (Vakuum), wieder entfernt, besitzt das neue Verf. den Vorzug der Einfachheit.

Kl. 30h. Nr. 193883 vom 30/8. 1906. [11/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung einer fettartigen Substanz aus den Bakterienleibern der Streptothrix leproides.* Ein gegen *Lepra-* u. *Tuberkelbasillen* wirksames wirkliches Fett läßt sich nun aus Reinkulturen der *Streptothrix leproides* (aus abgetragenen Lepromen zuerst von DEYCKE-PASCHE und RESCHAD BEY rein gezüchtet) dadurch gewinnen, daß man die Bakterienleiber des genannten Mikroorganismus nach einer geeigneten Vorbehandlung (Behandeln mit Ammoniak und mit ADAMscher Lg., Waschen und Trocknen) mit einem Fettlösungsmittel, wie Ä., Chlf., Bzn., Bzl., Schwefelkohlenstoff etc., in an sich bekannter Weise gründlich extrahiert, und das nach dem Abdestillieren des Extraktionsmittels gewonnene Extrakt aus A. und Aceton umlöst.

Kl. 30i. Nr. 194037 vom 16/10. 1906. [28/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185331 vom 19/12. 1905; vgl. C. **1907**. II. 1036.)

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff zu Desinfektions-, Bleich- und Heilzwecken.* Die Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß man das Manganoborat — z. B. zur Bereitung von *moussierenden Sauerstoffbädern* — mit gleichem Ergebnis auch auf freies *Wasserstoffsuperoxyd* oder *Natrium-* oder *Kalium-* oder andere sich ähnlich verhaltende *Superoxyde* einwirken lassen kann, insofern auch hier die Sauerstoffentw. ungemein gleichmäßig u. andauernd ist, so daß die Abscheidung des Mangandioxyds in außerordentlich feiner Form erfolgt, und die Färbung des W. nur in geringem Maße und ganz langsam auftritt.

Kl. 32b. Nr. 193420 vom 15/1. 1907. [23/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182266 vom 16/3. 1906; vgl. C. **1907**. II. 111.)

Hugo Allendorf, Bad Wildungen, *Verfahren zur Herstellung von dunklem Glase.* Wie nach dem Hauptpat. die Braunkohlenasche, so läßt sich nun auch die im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung besitzende *Torfasche* in gleicher Weise zur Herst. von dunklem Glase verwenden.

Kl. 32b. Nr. 193421 vom 15/1. 1907. [27/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182266 vom 16/3. 1906; vgl. C. **1907**. II. 111 u. vorstehend.)

Hugo Allendorf, Bad Wildungen, *Verfahren zur Herstellung von dunklem Glase aus Braunkohlenasche und Torfasche.* Um die Absonderung der für die Glas-

gewinnung ungeeigneten *Magnesia-* u. *Tonerdeverbb.* von den geeigneten Bestandteilen (Eisenoxyd, Kalk u. Sand) aus den Aschen weniger umständlich u. eventuell kontinuierlich zu gestalten, soll dieselbe nunmehr mittels des aus der Aufbereitung bekannten *Schlämmverfahrens*, also durch Aufrühren der Aschen mit W. und Absondern der entstehenden Trübe, bewirkt werden.

Kl. 39a. Nr. 194476 vom 7/12. 1906. [20/1. 1908].

Isidor Traube, Charlottenburg, und **Hugo Michaelis**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schläuchen aus Leim, Glycerin und Talkum.* Wohlfeile *Schläuche aus Leimmasse* werden erhalten, indem aus einer M. von 150 g *Leim*, 40—100 ccm *Glycerin* u. ca. 100 g gepulvertem *Talkum* Platten gegossen werden, die auf einer Seite (z. B. durch Erwärmen) klebrig gemacht u. mit dieser Seite in mehrfachen Windungen um einen Dorn (Metalldorn) gewickelt werden, worauf die freiliegenden Nähte durch Verschmelzen (z. B. durch elektrische Heizung, indem der Metalldorn elektrisch geheizt wird) der Leimmasse vor der bekannten Härtung (z. B. mittels Formaldehyd) geschlossen werden. Zweckmäßig ist eine Gewebeeinlage aus Gaze.

Kl. 39b. Nr. 194506 vom 14/8. 1906. [23/1. 1908].

Josef Foltzer, Hölstein, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.* Zur Herst. dieses Kunstleders werden auf die aus einem schlitzartigen Mundstück in bekannter Weise herausgepreßte, eventuell vorher mit zerkleinerter Pflanzenfaser (Holzstoff) vermischte *Kupfercelluloseammoniaklsg.* vor dem Eintritt in die Fällflüssigkeit (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure oder dergl.) *zerkleinerte Fasern* (kurzgeschnittene oder gepulverte Haare, Faser- oder Haarstaub) aufgeblasen. Zu dem Zwecke passiert die aus dem Mundstück ausgepreßte Cellulosemasse den Spalt einer *Faser- oder Haarblasemaschine* oder sie wird zwischen den Spalten mehrerer solcher Vorrichtungen hindurchgeführt, wobei sie mit den Fasern ein- oder beiderseitig überzogen wird. Um ein gründliches Erstarren der mit Fasern überzogenen Filmmasse zu erzielen, wird diese noch unter starker Spannung durch eine konz. Lösung von Ätzkali hindurchgeführt, wobei durch gravierte Walzen Reliefmuster auf den befaserten oder faserbestaubten Film gedrückt werden können.

Kl. 39b. Nr. 194545 vom 14/12. 1905. [23/1. 1908].

August Foelsing, Offenbach a. M., *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus kautschukhaltigen Pflanzenteilen.* Die Neuerung bei der Gewinnung reinen Kautschuks aus kautschukhaltigen Pflanzenteilen unter Entfernung der Öle, Harze u. dergl. durch Extraktion mit Lösungsmitteln u. Trennung des Kautschuks von den sonstigen Verunreinigungen durch Lösungsmittel oder auf mechanischem Wege (Auskneten) besteht darin, daß man diesen bekannten Operationen eine Behandlung (Kochen) der zerkleinerten Pflanzenteile mit Lsgg. von Sulfaten, am besten *Magnesium- oder Calciumsulfit*, in wss. schwefliger S. zwecks Zerstörung des Farbstoffs, Extrahierung des Gerbstoffs etc. vorangehen läßt.

Kl. 39b. Nr. 194575 vom 4/4. 1906. [23/1. 1908].

Peter Beresin, Petersburg, *Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes.* Dieser Kautschukersatz wird erhalten, indem man zu einer Auflösung von *Factis* (Reaktionsprod. von Chlorschwefel auf Lebertran oder vegetabilische Öle, wie Sonnenblumenöl) in Bzn. *Matesit* (Saft der auf Madagaskar heimischen Gattung Apocyneae) u. einen KW-stoff zusetzt, welcher durch fraktionierte Dest. des durch Einleiten von Luft in ein Gemisch von *Amylalkohol* u. rauchender Schwefelsäure erhältlichen Reaktionsprod. bei etwa 117° übergeht, worauf das Bzn. im Vakuum verdunstet

wird. Durch die Beigabe dieses KW-stoffes zu den Lagg. von Factis u. Matesit wird der Kautschukersatz trockener, haltbarer u. elastischer; außerdem verringert sich sein Preis dadurch, daß man bei Zusatz dieses KW-stoffes dem Matesit bedeutend mehr Factis zusetzen kann, ohne dessen Elastizität u. Festigkeit zu beeinträchtigen.

Kl. 40a. Nr. 193456 vom 15/5. 1906. [4/1. 1908].

Harcourt Tasker Simpson, Bilbao, Span., und **Augustin Emilio Boureoud**, Gijon, Span., *Verfahren zur Erschmelzung von Metallen durch Reduktion von Erzen mittels erhitzter reduzierender Gase im ständigen Kreislauf.* Die Neuerung beim Erschmelzen von Metallen aus Erzen mittels reduzierender Gase besteht darin, daß man diese Gase nach vollendeter Reduktionsarbeit zunächst wieder auf die zu ihrer Reduktion hinreichende Temperatur bringt, dann in einem Regenerator mit Kohle reduziert und schließlich, nachdem ein überschießender Teil von ihnen für andere Heizzwecke abgetrennt worden ist, durch einen Vorheizofen in den Reduktionsofen zurückleitet, während das reduzierte Metall in an sich bekannter Weise in einem an den Schachtofen sich anschließenden elektrischen Ofen verschmolzen wird.

Kl. 40a. Nr. 193457 vom 20/5. 1906. [4/1. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Gewinnung von Platin aus platinhaltigen Stoffen.* Das Auskochen der platinhaltigen Stoffe, z. B. des bei der Schwefelsäureanhydridfabrikation gebrauchten Platinasbests mit Königswasser behufs Gewinnung des Platins, verschwendet S. und führt zu Platinverlusten. Diese Übelstände sollen nun vermieden werden, wenn man die fraglichen Stoffe mit einem feuchten, gasförmigen *Gemenge von Chlorwasserstoff und Chlor* behandelt, bis alles Platin in *Platinchlorwasserstoff* verwandelt (aufgeschlossen) ist, und dann mit W. auslaugt. Die so erhaltene Lag. wird zur Überführung von etwa vorhandenen Sulfaten in Chloride mit Chlorbarium versetzt und dann in bekannter Weise unter Zusatz von Chlorammonium oder Chlorkalium so weit eingedampft, bis die Reaktionsmasse nach dem Erkalten erstarrt. Der Verdampfungsrückstand wird mit A. ausgelaugt, worauf dem Rückstand, der sämtliches Platin in wasserlöslicher Form, aber kein Eisen enthält, das Platin durch sd. W. entzogen und aus der wss. Lag. nach bekanntem Verf. (z. B. durch Natriumformiat) rein gefällt wird.

Kl. 40a. Nr. 193853 vom 18/2. 1905. [6/1. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amer. Patentanmeldung vom 17/3. 1904 gewährt.)

Ralph Baggaley, Pittsburg, und **Charles Maurice Allen**, LoLo, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer (oder angereichertem Kupferstein) durch Verblasen im Bessemerofen unter Zuschlag eines kupferarmen Kieselerzes.* Um auch arme (kieselige) Kupfererze, deren übliche nasse Aufbereitung große Schwierigkeiten bietet, verarbeiten zu können, wird nunmehr diese Aufbereitung überhaupt nicht ausgeführt, sondern die *kupferarmen kieseligen Erze* sollen in rohem Zustande als *Zuschlag* beim *Verblasen von Kupferstein* im Bessemerofen benutzt werden; da aber hierbei eine Hilfsfeuerung erforderlich sein würde, so wird nun zur Vermeidung einer solchen ein Stein von genügend hohem Gehalt an Wärme spendenden Stoffen (Schwefel, Eisen usw.) verwendet, welcher vorteilhaft aus den von den kieselreichen Erzen geschiedenen, kieselarmen sulfidischen Erzen, wie Kupferkies, Pyrrhotin und den verschiedenen Kupfersulfiden und -arseniden gewonnen wird.

Kl. 40c. Nr. 193528 vom 2/2. 1907. [3/1. 1908].

Otto Steiner, Crefeld, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Reinzinn aus Rohzinn oder Zinnlegierungen mit schwefelalkalischer Lösung als Elektrolyten.* Bei der elektrolytischen *Zinnraffination* mit *schwefelalkalischen Elektrolyten* und reinen *Zinn- oder verzinnten Kathoden* gelingt es nun, aus Rohzinn oder Zinnlegierung reine, kompakte und metallische (nicht schwammförmige) Ndd. von beliebiger Dicke zu erhalten, wenn man die Elektrodenspannung unter 0,2 Volt hält, und wenn man bei jeder Neubeschickung mit frischen (zu raffinierenden) Anoden in dem Bade etwa 1% seines Gewichtes an *Schwefel* und event. auch etwas Schwefelnatrium auflöst.

Kl. 40c. Nr. 194631 vom 16/6. 1906. [27/1. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der amer. Patentanm. vom 23/6. 1905 gewährt.)

Frederick Titcomb Snyder, Oak Park, V. St. A., *Verfahren zur Verarbeitung sulfidischer Zinkerze durch unter Luftabschluß vorgenommene Elektrolyse mittels eines unter Zusatz von Kohlenstoff hergestellten, die Erze aufnehmenden Schlackenbades.* Zwecks elektrolytischer Gewinnung von *metallischem Zink in Dampfform* aus sulfidischen Erzen werden letztere mit schlackenbildendem Material u. Kohlenstoff gemischt u. in einem elektrischen Ofen unter Luftabschluß geschmolzen. Bei der darauf stattfindenden Elektrolyse werden an der einen Elektrode Zinkdämpfe in fast unverdünntem Zustande erhalten, während an der anderen Elektrode durch Einw. des Schwefels auf Kohlenstoff im nascierenden Zustande *Schwefelkohlenstoff* gebildet wird; dabei können infolge der Anordnung von in das Bad eintauchenden Scheidewänden beide Erzeugnisse für sich gewonnen werden.

Kl. 42h. Nr. 193814 vom 8/6. 1905. [6/1. 1908].

Ferd. Vict. Kallab, Offenbach a. M., *Verfahren zur Bestimmung des Wertes einer gegebenen oder zu erzeugenden Farbe mit Hilfe dreier gegeneinander verstellbarer, mit den Grundfarben Rot, Gelb, Blau in stufenweiser Abtönung versehener, durchsichtiger Platten.* Dieses neue Verf. besteht nun darin, daß bei Anwendung dreier gegeneinander verstellbarer, mit den Grundfarben Rot, Gelb und Blau in stufenweiser Abtönung versehener durchsichtiger Platten jede dieser drei durchsichtigen, kreisförmigen oder geradlinigen Platten mit mehreren in ziffermäßig festgestellter Abstufung in den Grundfarben verlaufenden Streifen in verschiedenen Abmessungen und Entfernungen derart versehen ist, daß beim Übereinanderlegen der drei Platten die farbigen Streifen sich teilweise überdecken, teilweise jedoch die Grundfarben zeigen, wodurch neben den Grundfarben auch die sekundären Farben des Spektrums wie auch gleichzeitig die tertiären Mischfarben in stufenweiser Abtönung erscheinen, deren Zusammensetzung sich aus den dem gleichen Sektor oder dergl. zugehörigen Grundfarben ohne weiteres ergibt, so daß durch Vergleichung der zu bestimmenden Farbe mit der ihr am ähnlichsten erscheinenden die Zusammensetzung festgestellt werden kann. Außerdem ist es möglich, durch Anlegen einer stufenweise abgetönten Grauscheibe auf die drei übereinandergelegten Platten die Mischungsverhältnisse abgestumpfter Farben oder die Erzeugung derselben zu bestimmen. Dadurch wird die gesamte Einrichtung in der wirksamsten Weise vervollständigt. Gleichzeitig kann bei der Wiedergabe der Farben auch der Lichtwert der primären und der von ihnen abgeleiteten sekundären Farben veranschaulicht werden. Der Lichtwert entspricht bekanntlich der Wrkg., mit welcher die einzelnen auf Farben unsere Sehnerven wirken, und steht im Einklang mit der Raumverteilung der Farben im Spektrum des weißen Lichts; die Befolgung dieser Regel bildet demnach die Vorbedingung für harmonische Farbenzusammenstellungen.

Die Veranschaulichung des Lichtwertes tritt daher bei dem vorliegenden Skalensystem in den Vordergrund der Erscheinung und trägt zu seiner Charakterisierung als Lehrmittel wesentlich bei.

Kl. 47g. Nr. 194642 vom 7/2. 1907. [28/1. 1908].

A. Loibel, Dodendorf b. Magdeburg, *Hahn aus Glas, Ton oder dergleichen.* Um das Küken gegen Herausgleiten zu sichern, sind bei diesem Hahn die Unterflächen des Hahngehäuses oder eine Verlängerung des Hahnkükens oder beide Teile kegelförmig ausgebildet, und ein zwischen beiden Teilen angeordneter elastischer Ring (z. B. aus Paragummi), welcher das Bestreben hat, sich zusammenzuziehen, zieht der Küken in seinen Sitz u. dichtet es dadurch ab. Da die durch die Spannung auftretenden Kräfte nur gering zu sein brauchen, so bleibt eine leichte Beweglichkeit des Kükens immer vorhanden, ohne daß die Dichtung darunter leidet.

Kl. 48a. Nr. 194528 vom 29/7. 1906. [23/1. 1908].

Hugo Sackur, Berlin, *Aus Metall bestehende Elektrolysiertrommel für stetigen Betrieb, bei welcher die Anode senkrecht zur Achse steht.* Diese Metalltrommel, welche der *Galvanisierung* von Massenartikeln im stetigen Betriebe dient, und bei welcher die Anode senkrecht zur Achse steht, ist gekennzeichnet durch eine vom Kathodenraum mittels einer durchbrochenen Isolierplatte oder eines Diaphragmas getrennte u. an den nach außen liegenden Begrenzungswänden mit Anodenmaterial belegte und ausspülbare Anodenkammer.

Kl. 53g. Nr. 194644 vom 20/12. 1905. [25/1. 1908].

Jakob Martin, Standenbühl (Pfalz, Post Dreisen), *Verfahren zur Denaturierung von Gerste.* Um Gerste als *Malsgerste*, ohne ihre Verwendung als *Futtergerste* zu beeinträchtigen, unverwendbar zu machen, wird sie in geeigneter Weise mit solchen Organismen infiziert, welche ihre Weiterverarbeitung in der Brauerei, Spiritus- und Hefefabrikation ausschließen. Dies kann z. B. geschehen, indem man sie mit einer Fl., welche einer Säuregärung unterworfen ist, z. B. mit *milchsäure- oder essigstichigen Weinen* behandelt (bespritzt). Eine Reinigung der so denaturierten Gerste durch Waschen mit W. oder Chemikalien genügt nicht, um die zur Infektion benutzten Organismen wieder zu beseitigen, u. die Anwendung von Hitze würde natürlich auch die Keimkraft der Gerste vernichten.

Kl. 75d. Nr. 193515 vom 23/6. 1905. [10/1. 1908].

Antoine Lecocq geb. **Claudine Mouton**, Bondy (Seine) b. Paris, *Verfahren zum Erzeugen irisierender Oberflächen auf Gelatine mittels Halogensilbers durch Mischen der Gelatine mit einem Haloidsalz und Baden der getrockneten Gelatine in Silbernitratlösung.* Um mittels dieses bekannten Verf. eine stärkere *Iriswirkung* zu erzielen, wird nun die mit dem Haloidsalz versetzte Gelatine zuerst mit einem Bade von A. oder Ä. oder einer Mischung beider, gegebenenfalls unter Zusatz von *Ammoniumacetat* und dann nach dem Trocknen mit einem *alkoh. Silbernitratbade*, event. unter Zusatz von Ä., behandelt.

Kl. 78e. Nr. 194874 vom 22/7. 1906. [30/1. 1908].

Conrad Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von rauchschwachen Schießpulvern.* Zwecks *Herabsetzung der Verbrennungstemperatur* u. *Erhöhung der Stabilität von rauchschwachen Nitrocellulose-* oder *Nitrocellulose-Nitroglycerinpulvern* werden an Stelle der hierzu bisher verwandten Stoffe, wie Campher, Diphenylamin oder Harnstoffe nunmehr *vollständig substituierte Harnstoffe*, d. h. Harnstoffe, in welchen

die vier Wasserstoffatome der Ammoniakreste durch organische Radikale ersetzt sind, benutzt. So hat sich besonders der *Diäthyldiphenylharnstoff* bewährt; diese Harnstoffe haben den Vorzug, nicht flüchtig, wie z. B. Campher, u. dabei noch ausgezeichnete Gelatinierungmittel zu sein. Zwecks Stabilisierung der Pulver genügen 2%, zwecks gleichzeitiger Herabsetzung der Verbrennungstemperatur 3—10%.

Kl. 80b. Nr. 194316 vom 12/2. 1907. [17/1. 1908].

Gottlob Linck, Jena, *Verfahren zum Hydratisieren von Anhydrit oder totgebranntem Gips.* Um die Hydratisierung des Anhydrits oder des totgebrannten Gipses (z. B. der unbrauchbar gewordenen *Gipsformen der Porzellanfabrikation*) zu beschleunigen, wird nun den genannten Gipssorten so viel W. zugesetzt, als dem herzustellenden Gips, *„gebranntem Gips“* (Halbhydrat), bezw. einem Gemenge von Gips u. Anhydrit als Krystallwasser zukommt, worauf der Gips unter starken Druck gebracht wird. Eine weitere Beschleunigung der mit Krystallisation verbundenen Hydratisierung kann durch den Zusatz von Keimen in Form von Gips oder gebranntem Gips oder von Katalysatoren, wie z. B. Chlornatrium bewirkt werden. Behufs Erzeugung des Druckes (Pressung) während der Hydratisierung kann der gemahlene und angefeuchtete Anhydrit oder der totgebrannte Gips auch in eine Hohlform gebracht werden, die der Gebrauchsform des herzustellenden Gipses, gebrannten Gipses oder des Gemisches entspricht.

Kl. 85c. Nr. 194127 vom 27/5. 1906. [20/1. 1908].

C. A. Preibisch, Reichenau i. S., *Verfahren zur Reinigung von Färbereiabwässern.* Die Reinigung der Färbereiabwässer erfolgt nach diesem Verf. im wesentlichen dadurch, daß die erforderlichenfalls vorgereinigten Wässer nach Art des *biologischen Verf.* der Einw. von *Braunkohlenschlacke*, d. i. grobkörnige Asche erdiger Braunkohlen, und zwar entweder nach dem ununterbrochenen Verf., d. h. mit ständig gefüllten Filter-, bezw. Klärbecken oder nach dem intermittierenden Verf., wobei die Schlacken bekanntlich nach jeder Entleerung der betreffenden Filterbecken der Einw. der Luft behufs Oxydation ausgesetzt werden, unterworfen werden.

Kl. 85c. Nr. 194745 vom 21/9. 1906. [28/1. 1908].

Carl Jentsch, Harburg a. E., *Verfahren zur Reinigung der Wasch- und Abwässer von Getreidemühlen.* Um die in den Abwässern der Getreidemühlen enthaltenen, noch zu Fütterungs- oder anderen Zwecken verwendbaren Stoffe (Getreidekörner, Kleie etc.) zu gewinnen, werden die Wässer durch mit durchbrochenen und gegen die Stromrichtung geneigten, nicht bis zum Boden reichenden Scheidewänden (Siebblechen) versehene Klärblecken geleitet, aus denen ein Elevator in Verb. mit einer Transportschnecke die abgeschiedenen Verunreinigungen einer Entwässerungs- und sodann einer Trockenanlage zuführt, worauf sie zerkleinert und gesammelt werden.

Kl. 89c. Nr. 193600 vom 5/1. 1902. [9/1. 1908].

Carl Steffen, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Rohsaft und nährstoffreichen zuckerhaltigen Preßrückständen aus Zuckerrüben oder anderen zuckerhaltigen Pflanzen.* Das Verf. bezweckt eine Verbesserung der durch Pat. 149593 (vgl. C. **1904**. I. 1187) geschützten Gewinnung von reinem Rohsaft neben zuckerhaltigen, nährstoffreichen Preßrückständen u. besteht darin, daß die im Brühverfahren, d. h. mit hocherhitztem Rohsaft auf mindestens 66° erwärmten Schnitte, unmittelbar und ohne Zerkleinerung vor der Saftgewinnung durch Abpressen, bei Temperaturen zwischen 66—100° (zweckmäßig 85°) einer den Zuckergehalt der Pflanzen-

schnitte oberhalb $3^1/_2$% belassenden Entsaftung durch Auslaugung in Diffuseuren unterworfen werden.

Kl. 89e. Nr. 194046 vom 13/12. 1905. [9/1. 1908].

Hermann Claassen, Dormagen, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Abfallwässer der Diffusion.* Bei der Rückführung der untereinander und mit dem nötigen frischen W. gemischten, von Schnitzelteilchen befreiten Abfallwässer, welche bei dem Diffusionsverf. erhalten werden (also des Ablaufwassers, welches mit den Schnitzeln aus dem Diffuseur entleert wird u. sich durch Ablaufen von ihnen trennt, und des Preßwassers, welches aus den Schnitzeln ausgepreßt wird) in die Diffusion zwecks ihrer Wiederverwendung u. Gewinnung der darin enthaltenen Trockensubstanz und des Zuckers treten Übelstände (schlechtes Drücken, übermäßiges Schäumen u. Gärungserscheinungen mit Invertzucker- u. Säurebildung) auf, welche der Wiedergewinnung der sämtlichen Abwässer hinderlich waren. Um diese dennoch zu ermöglichen, werden die feinsten, nicht durch Siebe aufzufangenden Schnitzelteilchen, welche durch Zertrümmerung u. Zerreißung des Rübenmarkes entstanden sind, durch wiederholte Zurückführung der ungeklärten Abfallwässer in die Diffusionsbatterie auf die Schnitzel der jedesmal letzten Diffuseurs so lange angesammelt bis sich eine eben bemerkbare Verschlechterung des Drückens zeigt, worauf das Ablaufwasser des betreffenden Diffuseurs für sich aufzufangen, durch Absetzen geklärt und in die Diffusion zurückgeführt sind, während die geringe Menge der schlammhaltigen Fl. weggelassen oder nochmals geklärt wird. Dabei kann das Absitzen der feinen Schnitzelteile durch Zusatz geringer Mengen eines indifferenten, feinkörnigen, spezifisch schweren Stoffes, z. B. von Preßschlammbrei beschleunigt werden.

Kl. 89d. Nr. 194235 vom 8/9. 1905. [20/1. 1908].

Eudo Monti, Turin, *Verfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von Zuckersäften, mittels Gefrierens und Verdrängung.* Das Verf. bezweckt, die durch Gefrieren und Verdrängen gemäß den Patt. 163101 und 164499 (vgl. C. **1905**. II. 1057 u. 1472) bewirkte Konzentrierung von Lagg. rationeller zu gestalten; insbesondere soll eine gleichmäßige, das Verdrängen der zurückbleibenden Lag. gestattende Eisbildung durch die ganze Flüssigkeitsmenge dadurch erzielt werden, daß das Gefrieren mittels paarweise angeordneter, übereinander in dem Gefriergefäß liegender u. in gleicher Entfernung voneinander stehender Schlangenrohre in der Weise bewirkt wird, daß das in diesen Schlangenrohren zirkulierende Kühlmittel (expandierende Gase) sich abwechselnd von der Peripherie der Gefriergefäße nach deren Mitte und umgekehrt fortbewegt. Auf diese Weise sollen Eisschichten von gleichmäßiger Durchlässigkeit entstehen. Um das Undurchlässigwerden der Eismassen zu verhindern, werden ferner die verschiedenen Schichten der zu konzentrierenden Lag. in der Richtung von oben nach unten nacheinander bei stufenweise abnehmenden Temperaturen abgekühlt. Auch können dieselben Schlangenrohre, welche vor der Verdrängung der beim Ausfrieren restierenden Fl., d. h. der konzentierten Lag., als Kühler für das Gefrierenlassen derselben verwendet wurden, nach der Verdrängung als Nachkühler des Gefriermittels benutzt werden. Die Verdrängung wird auch beschleunigt, wenn man die zu konzentrierende Lag. vor oder auch während des Gefrierens mit einem die Fl. nicht verändernden Gase sättigt.

Kl. 89i. Nr. 195072 vom 5/8. 1906. [14/2. 1908].

Max Gollmert, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zur enzymatischen Spaltung von Raffinose und raffinosehaltigen Produkten.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Raffinose durch Einw. von *Emulsin* oder *emulsinhaltigen Stoffen*

(zerkleinerte *süße Mandeln*) oder *gleichwirkende Enzyme* (z. B. *Kefirlactase*) in *Rohrzucker* u. *Galaktose* gespalten wird. Das Verf. kann dazu dienen, um Rohrzucker u. Galaktose in fester Form zu gewinnen, ferner um das Trübwerden von aus Restmelassen der Entzuckerungsanstalten gewonnenen *Zuckersirupen* durch Ausscheidung der wl. Raffinose zu verhindern u. gleichzeitig deren *Süßkraft* zu steigern. Auch im Gärungsgewerbe kann das neue Spaltungsverf. verwendet werden, um die mit Oberhefe nicht zu vergärende *Raffinose*, z. B. durch einen Zusatz von Emulsin oder emulsinhaltigen Stoffen leicht und vollständig zu vergären.

Kl. 89i. Nr. 195694 vom 19/12. 1906. [27/2. 1908].

Jean Effront, Brüssel, *Verfahren zur Reinigung von Runkelrübensaft*. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß durch die gleichzeitige Einw. von *Hefe* und *Mineralsäuren* bei etwa 55—65° eine Koagulation der Pektinstoffe im Runkelrübensaft stattfindet, wodurch der Geschmack und die Haltbarkeit des Rübensaftes (Sirup) günstig beeinflußt wird. Beim Kochen des mit Hefe behandelten und von derselben wieder geschiedenen Rübensaftes bildet sich eine aus Pektin u. Albuminstoffen bestehende Ausscheidung, die in passender Weise entfernt wird, worauf der Saft im Vakuum eingedickt wird, wobei er sich weniger als bei dem bisherigen Verf. färbt. An Stelle frischer Hefe kann man auch in Mischung mit Sand zerriebene Hefe oder Hefepreßsaft benutzen, von denen die erste besser wirkt als letztere, so daß man von ihr viel weniger braucht als vom Preßsaft.

Bibliographie.

Arrhenius, S., Das Werden der Welten. Aus dem Schwedischen übersetzt von L. Bamberger. 3. Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. mit 60 Figuren. Mark 5.

Autenrieth, W., Quantitative chemische Analyse, Maßanalyse, Gewichtsanalyse u. Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie. Zum Gebrauche in Laboratorien. 2., umgearbeitete Auflage. Tübingen 1908. gr. 8. XVI u. 380 SS. mit 32 Figuren. Mark 8,40.

Bailey, R. D., The Brewer's Analyst. Systematic handbook of Analysis relating to Brewing and Malting. London 1907. 8. 434 pg. with figures. cloth. Mark 12,80.

Baker, T. T., The Spectroscope, its Uses in general Analytic Chemistry. London 1907. 8. 138 pg. with figures. Mark 5,50.

Birchmore, W. H., Interpretation of Gas Analysis. New-York 1907. 12. 91 pg. with tables. cloth. Mark 6.

Boullanger, E., Industries agricoles de Fermentation: Brasseries. Hydromels. Paris 1907. 8. 549 pg. av. 99 figures. toile. Mark 5.

Brisker, C., Einführung in das Studium der Eisenhüttenkunde. Zusammenfassende Darstellung der Grundlagen des Eisenhüttenwesens. Leipzig 1907. gr. 8. VIII und 172 SS. mit 99 Figuren. Mark 3,60.

Bruce, W. J., System of Radiography. London 1907. 8. with atlas in fol. cloth. Mark 15,50.

Cadot, A., Leçons de Chimie. Fascicule 4: Azote, Phosphore, Arsénic. Paris 1907. 8. 575 pg. av. 119 figures.

Cambon, V., Fabrication des Colles animales. Paris 1907. 8. 216 pg. av. 50 figures. Mark 5.

Cohen, E., Das Lachgas; eine chemisch-kulturhistorische Studie. Leipzig 1907. gr. 8. 99 SS. mit 1 kolorierten Tafel und 31 Figuren. Mark 3,60.

Denigès, Chimie analytique. 3. édition. Paris 1908. 8. av. 3 planches coloriées et 150 figures. Mark 8,50.

Dissel, S. Van, Kern der Scheikunde. Amsterdam 1907. gr. 8. 65 SS. Mark 2,30.

Duparc, L., et Monnier, A, Traité de Chimie analytique qualitative. Suivi de tables systématiques pour Analyse minérale. 2. édition. Paris 1907. gr. in-8. Mark 7,50.

Errera, L., Cours de Physiologie moléculaire fait au Doctorat en Sciences Botaniques en 1903. Leçons recueillies et rédigées par **H. Schouteden**. Bruxelles (Rec. Inst. Bot.) 1907. gr. in-8. 153 pg. av. 20 figures. Mark 6.

Flügge, C., Grundriß der Hygiene. 6., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. XII. und 788 SS. mit 193 Figuren. Mark 15.

Fourcroy, A. F., Philosophie Chimique. Réimprimé sur la 2. édition, an III. Paris 1907. 8. Mark 2,40.

Gottschall, M., Leitfaden der Chemie nach dem Arbeitsprinzip. Teil II: Metalle. München 1908. 8. 74 SS. mit 82 Figuren.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1907—1908 mit 158 Fig. Mark 2.

Hager, Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Vollständig neu bearbeitet und herausgegeben von **B. Fischer** u. **C. Hartwich**. 5, unveränderter Abdruck. 2 Bände. Berlin 1907. gr. 8. 1288 u. 1335 SS. mit Figuren. Mark 40.

Hassack, K., und **Rosenberg, K.**, Die Projektionsapparate, Laternbilder und Projektionsversuche in ihren Verwendungen im Unterricht. Wien 1907. gr. 8. VIII und 336 SS. mit 308 Abbildungen. Mark 6.

Hauser, H., L'Or. (L'Or dans le laboratoire et dans la nature; extraction de l'Or; traitement des minerais; etc.) 2. édition. Paris 1907. 8. 383 pg. av. 308 figures.

Hefter, G., Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle u. Wachsarten des Pflanzen- u. Tierreichs. (4 Bände.) Band II: Gewinnung der Fette und Öle: Spezieller Teil. Berlin 1908. gr. 8. IX u. 974 SS. mit 19 Tafeln u. 155 Figuren. Mark 28.

Band I (Gewinnung der Fette u. Öle: Allgemeiner Teil). 1906. 759 SS. mit 10 Tafeln u. 364 Fig. Mark 20.

Herz, W., Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie. Stuttgart 1907. gr. 8. 114 pg. mit 12 Figuren. Mark 3,40.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **W. Kerp** und **J. Troeger**. Für 1901. Heft 3. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 481—688 und (Inhaltsverzeichnis zu Teil 1) 37 SS. Mark 12; Heft 4. SS. 689—928. Mark 12.

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie, von R. WAGNER, fortgesetzt von **F. Fischer**. Generalregister über Band 41—50. Leipzig 1908. 8. 260 SS. Mark 9.

Joly, A., et Lespieau, R., Cours élémentaire de Chimie: Métaux. Chimie organique. 5. édition. Paris 1907. 12. 558 pg. av. 1 planche coloriée et figures. Mark 4,20.

Kobell, F. v., Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittels einfacher chemischer Versuche auf trockenem und nassem Weg. 15., neubearbeitete und vermehrte Auflage, von **K. Oebbeke**. München 1907. 8. XXVII u. 125 SS. Mark 2,50.

Konschegg, A., Theoretische Grundlagen zum praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner. Wiesbaden 1908. 8. XI und 153 SS. mit Figuren. Mark 3.

Laborde, J., Cours d'Oenologie. Volume I: Maturation du raisin; fermentation alcoolique; vinification des raisins rouges et blancs. Paris 1907. 8. av. 55 figures. Mark 4,50.

de La Coux, H., L'Eau dans l'industrie. Composition, épuration, analyse etc. 2. édition. Paris 1907. gr. in-8. 540 pg. av. 135 figures. Mark 13,50.

Lassar-Cohn, Einführung in die Chemie in leichtfaßlicher Form. 3., vermehrte Auflage. Hamburg 1907. gr. 8. 301 SS. Mark 3.

Marc, R., Entwicklung unserer Kenntnis der „Seltenen Erden" und ihre Bedeutung. Leipzig 1907. gr. 8. 11 SS. Mark 0,60.

Marchis, L., Production et utilisation des Gaz pauvres. Paris 1907. 4. VIII et 322 pg. av. 30 tableaux et 235 figures. Mark 16,20.

Meddelelser fra Carlsberg Laboratory. Udgivne ved Laboratoriets Bestyrelse. Bind VII. Haefte 1. Kjöbenhavn 1907. gr. 8. pg. 1—53. Mark 1,75.

Inhalt: **Sörensen, S. P. L.**, Enzymstudier I.

Meyer, H. A. J., Beknopt Leerboek der Organische Chemie. 4. druk. Groningen 1907. 8. 168 pg. mit Figuren. Mark 4.

Passow, H., Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie. Würzburg 1908. 4. V und 72 SS. mit 3 Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 7.

Pauli, W., Physical Chemistry in the service of Medicine. New-York 1907. 8. 165 pg. cloth. Mark 6.

Pavy, F. W., Über den Kohlehydratstoffwechsel. Physiologische Vorträge. Mit Anhang: Entstehung von Fett u. Eiweiß aus Kohlehydraten bei der Assimilation. Deutsch von K. Moeckel. Leipzig 1907. gr. 8. 152 SS. mit 8 Tafeln. Mark 4.

Pharmacopoea Belgica. Editio III. Bruxellis 1900. 8. maj. 337 pg. toile. Mark 6,80.

Pozzi-Escot, E., The Toxins and Venoms and their Antibodies. Translated by **A. J. Cohn.** New-York 1907. 8. 108 pg. cloth. Mark 5.

Ray, P. C., History of Hindu Chemistry from the earliest Times to the middle of the 16. Century. With Sanskrit texts, variants, translations and illustrations. 2., enlarged edition. London 1907. 8. cloth. Mark 11,50.

Royle, H. M., Chemistry of Gas Manufacture. London 1907. 8. 344 pg. with figures. cloth. Mark 12,80.

Slingervoet-Ramondt, A., Zur Geschichte der Kautschukforschung. Zusammenstellung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Kautschuks. Dresden 1907. 8. Mark 1,50.

Slocum, S. E., and **Hancock, E. L.**, Textbook on the Strength of Materials. Boston 1907. 8. 325 pg. with. figures. cloth. Mark 10.

Weston, F. E., Scheme for the Detection of the more common Classes of Carbon Compounds. New edition. London 1907. 8. cloth. Mark 2,70.

Wildeman, E. de, Les plantes tropicales de grande culture. (Nouvelle édition, considérablement augmentée.) Tome I: Caféier, Cacoyer, Colatier, Vanillier, Bananier. Bruxelles 1908. gr. in-8. VIII et 390 pg. av. 22 planches et 64 illustrations. Mark 8,50.

Tome II (Caoutchoutiers) en préparation.

Wurtz, A., Dictionnaire de Chimie pure et appliquée. Supplément II, publié sous la direction de **C. Friedel** et **C. Chabré.** Volume VI (I-Plu). Paris 1907. gr. in-8. av. figures. Mark 21,50.

Supplément II. Vols. I—V (A—H). 1899—1906. Mark 86,80. Dictionnaire de Chimie pure et appl. et supplém. I. 7 Vols. 1874—1888. Mark 108.

Zellner, J., Chemie der höheren Pilze. Leipzig 1907. gr. 8. V und 257 SS. Mark 9.

Zijnen-Wartél, H. G. P., Phytochemische Waarnemingen over Cyaanwaterstof. Amsterdam 1906. 8. 90 pg.

Schluß der Redaktion: den 2. März 1908.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

5. März 1908.

12o. B. 39558. **Anthracenderivat**, Verfahren zur Herstellung eines gelbgefärbten, in Alkalien unlöslichen —. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/3. 1905.

12o. V. 7097. **Thioverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von — aus aliphatischen Aldehyden, Natriumthioschwefelsäure und Säure. Dr. Ludwig Vanino, München. 10/4. 1907.

12q. I. 9655. **Glycine**, Verfahren zur Darstellung von aromatischen — und Derivaten derselben. Georges Imbert u. Consortium für elektrochem. Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 12/1. 1907.

21b. G. 24775. **Zinkelektrode** mit Durchlochungen. Emil Gersabeck, Berlin. 14/6. 1906.

22b. A. 14951. **Triphenylmethanreihe**, Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der —; Zus. z. Pat. 189988. Anilinfarben- & Extractfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 25/5. 1907.

29b. B. 45014. **Nitrocellulose**, Verfahren zur Herstellung für die Zwecke der Fabrikation künstlicher Seide, Schieß-, Sprengmaterialien u. dgl., besonders geeigneter —. Dr. Ernst Berl, Zürich. 4/4. 1907.

32b. C. 15870. **Verspiegelungsverfahren**, Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 18/7. 1907.

42l. F. 23278. **Rahm**, Verfahren zum Probenehmen bei der Bestimmung des Fettgehalts von — oder besonders fettreicher Milch. Paul Funke & Co., Berlin. 4/4. 1907.

Klasse:

48a. F. 24324. **Färben**, Verfahren zum elektrolytischen — von Gegenständen mit metallisch leitender Oberfläche unter Benutzung derselben als Anoden in einem Bade. Dr. Franz Fischer, Berlin. 12/10. 1907.

9. März 1908.

12a. T. 12172. **Eindampfen**, Vorrichtung zum — von Flüssigkeiten im Vakuum. Max Töpfer, Rittergut Großzschocher b. Leipzig. 14/6. 1907.

12i. A. 14417. **Stickstoffdioxyd**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Stickoxydhaltigen Gasgemischen mit geringem Stickoxydgehalt. Allgemeine Elektricitätsgesellschaft, Berlin. 13/5. 1907.

22a. F. 23487. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von gelbroten bis blaurоten —; Zus. z. Anm. F. 21688. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6/5. 1907.

28a. B. 44858. **Gerben**, Verfahren zum — mit Metallsalzen. C. H. Boehringer Sohn, Niederingelheim a. Rh. 10/12. 1906.

30h. D. 18485. **Oxymethylanthrachinonhaltige Stoffe**, Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Verbindungen aus Eisensalzen und —. Dr Degen & Kuth, Düren, Rheinl. 6/5. 1907.

48b. M. 29158 u. M. 29568. **Zink-, Zinn-, Blei- oder dgl. Überzüge**, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von — auf Metalldrähten. James Melles, Brieg, Bez. Breslau. 12/2. 1906. 14/4. 1906.

80b. V. 7027. **Wiesenkalk**, Verfahren zur Vorbereitung des — für das Brennen. Wilhelm Virek, Bremen. 28/2. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15849) zu richten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61,** Gitschinerstr. 14.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.

Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Approb. Apotheker u. Chemiker seit 7 Jahren in westf. Industriebezirk tätig sucht die **Vertretung** einer chemischen oder chemisch-technisch. Fabrik. Offerten u. J. L. 8606 bef. Rudolf Mosse, Berlin SW. [245

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

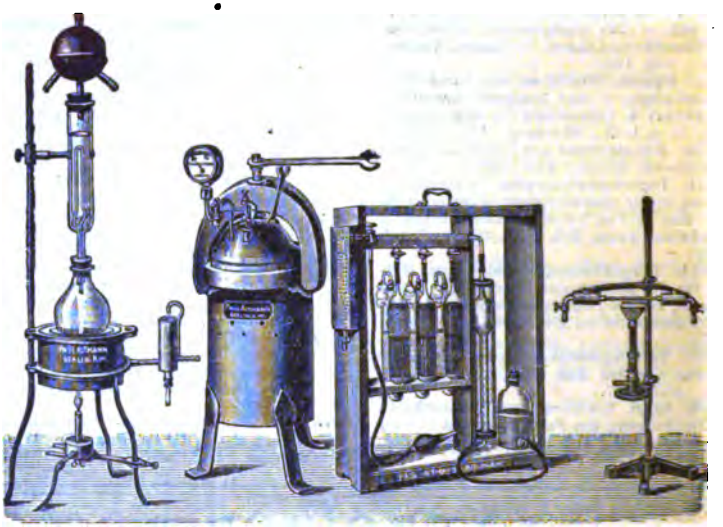
112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 ℳ.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

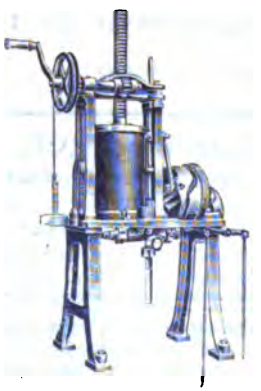
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[227]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.



Karl Seemann

Berlin N. 54, Rosenthalerstr. 40—41

fabriziert als Spezialitäten:

Knet- u. Mischmaschinen
automat. Komprimiermaschinen
automat. Pulver-Füllmaschinen
automat. Tuben- u. Dosenfüllmaschinen
Salben- u. Farbereibmaschinen. [218]

In Bad Eisennach i. Thür. ist herrlichst gel. neuerb. Villa mit 12 Zi. u. Zub., Zentralh., elektr. Licht u. sonst. mod. Komfort, groß. Garten, Autohalle, etc. — **vorzüglich auch für Sanatorien oder Pension passend** — billigst zu verkaufen durch den Besitzer **Lorenz Freitag, Eisennach.** [243]

Königliche Technische Hochschule zu Danzig. [241]

Die Einschreibungen f. d. Sommerhalbjahr 1908 finden v. 2. März bis 30. April 190 statt. Beginn d. Vorlesungen Ende April 1908. Das Progr. wird v. Geschäftszimmer gegen Einsend. von 60 Pfg. einschl. Porto, in das Ausl. gegen 80 Pfg. versandt. **Der Rektor.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

CHEMICAL LABORATORY,
APR 10 08

Nr. 12. S. 1129—1236.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1. 25. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

de Voldere (G.), Verbrennungspipette 1129.
Pieraerts (J.), Flügelrührer 1129.
Mc Donald (D. P.), Schneiden von Na 1130.
Mc Connell Sanders (J.), Gaserzeugungsapp. 1130.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Benrath (A.), Kritik chemischer Theorien 1130.
Delauney (N.), Symmetrie in den Atomgeww. 1131.
Hantzsch (A.) u. Wiegner (G.), Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen 1131.
Lorenz (R.), Frei (H.) u. Jabs (A.), D.D. von geschmolzenen Salzen 1132.
Veley (V. H.), Rkk. zw. SS. und Methylorange 1132.
Bigelow (S. L.), Permeabilitäten von Membranen aus Kollodium etc. 1132.
Lillie (R. S.), Einfluß von Elektrolyten etc. auf den osmot. Druck von kolloidalen Lsgg. 1133.
Levites (S.), Gelatinierungsvorgang 1134.
Marc (R.), Krystallisation aus wss. Lsgg. 1134.
Johnson (F. M. G.) u. Wilsmore (N. T. M.), Elektrodenpotentiale in fl. Ammoniak 1135.
Abegg (R.), Theorie der heterogenen Dissoziationsgleichgewichte 1136.
Johnson (F. M. G.), Dampfdruck von trockenem Salmiak 1136.
Thullie (Z.), Diamagnetismus und die Elektronentheorie 1137.
Sadzewicz (M.), Photoelektr. Ermüdung der Metallplatten 1137.
Scheffer (W.), Mikroskop. Beschaffenheit photograph. Negativtrockenplatten 1137.
Van der Waals jr. (J. D.), Wellenlänge von Röntgenstrahlen 1138.
Wind (C. H.), Ursprung der Röntgenstrahlen 1138.
Wien (W.), Wellenlänge der Röntgenstrahlen 1138.

Regener (E.), Zählung der α-Teilchen 1139.
Natanson (L.), Elektromagnetische Theorie der Extinktion u. Dispersion in gasförmigen Stoffen 1139.
Moll (W. J. H.), Infrarote Spektren 1140.
Senderens (J. B.), Katalysierungsvermögen der Kieselsäure und Tonerde 1140.
Knecht (E.), Calciumcarbid; eine sichtbare Autoxydation; Fällen des Cu als Metall durch Titansesquisulfat 1141.

Anorganische Chemie.

Baume (G.), Schwefeldioxyd, Methyläther u. Methylchlorid 1141.
Bodenstein (M.), Zers. des HJ im Licht 1142.
Woltereck, Synthese des Ammoniaks 1142.
Llewellyn (W. G.), Erhitzen von gelbem P im Ammoniakstrom 1143.
Stock (A.) u. Scharfenberg (W.), Phosphorpentasulfid 1143.
Stock (A.) u. Wrede (F.), Bildungswärme des Antimonwasserstoffs 1144.
Erdmann (H.), Das gelbe Arsen 1144.
Rengade (E.), Lösungswärme der Alkalimetalle u. Bildungswärme ihrer Oxyde 1144. — Calorimetrische Bombe 1145.
Wolffenstein (R.) u. Peltner (E.), Bariumpercarbonat 1145. — Überkohlensaure Salze 1146.
Urbain (G.) u. Jantsch (G.), Verbb. des Terbiums und Dysprosiums 1149.
Parravano (N.) u. Pasta (A.), Chromate 1150.
Ellis (H. R.) u. Collier (W. H.), Rk. zwischen Ferrosulfat und Kupfersulfat in Lsg. 1150.
Rosenheim (A.) u. Loebel (H.), Sulfat des dreiwert. Urans 1150.
Gaudechon (H.), Dissoziation der Dimercuriammonium- und Ammoniumdoppelchloride durch W. 1151.
Divers (E.), Mercurohyponitrit 1151. — Zers. des Mercuro- und des Silberhyponitrits durch Hitze 1151. — Kupfernitrit 1151.
Ruff (O.), Knoch (M.) u. Zedner (J.), Fluoride und Oxyde des fünfwert. Bi 1151.
Wöhler (L.) u. Witzmann (W.), Feste Lsgg. bei der Dissoziation von Iridiumoxyden 1152.

Organische Chemie.

May (P.), Ursprung der Farbe in organ. Verbb. 1153.
Jowitschitsch (M. Z.), Mangel an C bei den Kondensationsprodd. von Äthylen und Acetylen 1153. — Kondensationsprodd. von Äthylen und Acetylen mittels der dunklen elektrischen Entladung 1154.
Orlow (E.), Umwandlung von Methylalkohol in Formaldehyd 1155.
Diels (O.) u. Linn (K.), Cholesterin 1156.
Saizew (A.), Einw. von Jodzinkallyl auf Anhydride einbasischer SS. 1157.
Kremann (R.), Katalyt. Esterumsetzung 1157.
Wegscheider (R.), Verseifung der Glycerinester 1159.
Rây (P. Ch.) u. Neogi (P.), Aliphat. Nitroverbb. durch Einw. von Alkyljodiden auf Mercuronitrit 1160.
Tschelinsew (W.), Umwandlung von magnesiumorgan. Verbb. in Aminkomplexe 1161.
Dakin (H. D.), Oxydation von Buttersäure mit H_2O_2 1160. — Oxydation der Ammoniumsalze der Oxyfettsäuren durch H_2O_2 1161. — Oxydation von Leucin etc. durch H_2O_2 1164.
Tutin (F.), Rk. zwischen Methylenchlorid und Natriummalonester 1161. — F. der d-Phenylglucosazons 1166.
Shadanowitsch (M.), Methyläthyläpfelsäure 1161.
Patterson (Th. St.) u. Thomson (D.), Rotation von Weinsäureäthylester in aliphatischen Halogenderivaten 1162.
Tschugajew (L.), Komplexe Verbb. organischer Imide 1162.
Barker (J. T.), Komplexe Kupfer-Glykokollsulfate 1162.
Gabriel (S.) u. Colman (J.), Abkömmlinge der γ-Aminobuttersäure 1163.
Neuberg (C.), Elektrolysen in der Zuckerreihe 1165.
Guerbet (M.), Überführung der α-Oxysäuren in Aldehyde; Darst. von l-Arabinose mit Hilfe von Mercurigluconat 1165.
Baum (F.), Bromcyan und Cyanamidderivate 1166. — Harnstoffsalze von organ. SS. u. Acylharnstoffe 1166. — Pyrimidinsynthesen 1167.
Bouveault (L.) u. Locquin (R.), Synthesen mit Hilfe der Adipinsäuremethyl- u. -äthylester 1169.
Bruner (L.) u. Dłuska (J.), Bromierung des Toluols 1169.
Bruner (L.), Elektrolyt. Leitfähigkeit v. Br und J in Nitrobenzollsgg. 1171.
Heller (G.) u. Leyden (P.), Einw. von Dichloressigsäure auf Anilin etc. 1171.
Alexandrow (D.), Salze u. Ester des Hexanitrodiphenylamins 1173.
Price (Th. S.) und Twiss (D. F.), Elektrolyt. Darst. von Dibenzyldisulfid und Diäthyldisulfid 1173.
Gorka (H.), Leitfähigkeit von Pikrinsäurelsgg. und die Beweglichkeit des H-Ions 1174.
Bougault (J.), Einw. v. nascierender unterjodiger S. auf SS. der Formel R·CH:CH·CH_2·COOH 1175.
Faworski (A.) u. Borgman (J.), Isomere Umwandlungen 1175.
Mannich (C.) u. Hâncu (V. H.), Tautomere cyclischer Monoketone 1175. — Adipinsäure aus Cyclohexanol 1177.
Kishner (N.), Übergang des Axins des Methylcyclohexanons (1,3) in Methylcyclohexylhydrazin 1177. — Menthazine 1178.
Tschugajew (L.), Jesche (B.), Pokrowski (W.) und Surenjanz (J.), Terpen- und Campherreihe 1179.

Milobendski (Th.), Sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Camphens 1180.
Bouveault (L.) u. Levallois, Fenchon 1181.
Marsh (J. E.) und de Jersey Fleming Struthers (R.), Quecksilberderivate des Camphers 1181.
Tingle (J. B.) u. Williams (L. F.), Einw. primärer u. tertiärer Amine auf Campheroxalsäure 1182.
Charabot (E.) und Laloue (G.), Öl der Magnolia Kobus 1183.
Bauer (H.), 5-Amino- und 5-Oxydiäthylphthalid 1183.
Lavaux (J.), Gleichzeitig. B. des 1,6- und 2,7-Dimethylanthracens 1184.
Boes (J.), Cumaronglykol 1185.
Decker (H.), Dunant (G.) u. Girard (M.), Phenolbetaine aus Papaverin 1185.
Kraft (F.), Krystallisiertes Hydroergotininsulfat 1187.
Osborne (Th. B.) u. Clapp (S. H.), Hydrolyse des Phaseolins 1187; des Amandins der Mandeln 1188; der Proteine des Mais 1188; des Roggengliadins 1189.

Physiologische Chemie.

Fischer (E.), Synthetische Chemie und Biologie 1189.
Peters (A. W.), Zelle u. deren Medium 1190.
Henderson (L. J.) und Black (O. F.), Neutralität des Protoplasmas 1190.
Stutzer (A.), Gehalt vegetabilischer Stoffe an N, P und S in organ. Bindung 1190.
Hérissey (H.), V. von Amygdonitrilglucosid in Cerasus Padus 1191.
Pictet (A.) u. Court (G.), Pflanzenalkaloide 1191.
Landsteiner (K.) u. Raubitschek (H.), Hämolyse und Hämagglutination 1191.
Mangold (E.), Glykogengehalt der Frösche 1191.
Robertson (T. B.), Oberflächenschichten in Zellen 1192.
Determeyer u. Wagner, Lösung u. Fällung der Harnsäure im Harn 1192.
Michaelis (L.), Adsorptionsaffinitäten d. Hefeinvertins 1192.
Herter (C. A.), Skatol in menschlichen Eingeweiden 1193.
Reuss (H.), Zus. des Fischkörpers 1193.
Mendel (L. B.) u. Mitchell (Ph. H.), Invertierende Fermente des Ernährungsvorgangs 1193. — Beim Purinstoffwechsel des Embryos beteiligte Fermente 1194.
Mendel (L. B.) u. Leavenworth (Ch. S.), V. des Glykogens im Schweineembryo 1194.
D'Errico (G.), Wasserresorption durch das Magendarmrohr 1194.
Popielski (L.), Sekretionstätigkeit des Pankreas unter dem Einfluß von HCl und Darmextrakt 1195.
Rettger (L. F.), Fäulnis 1195.
Rosenberg (S.), Duodenaldiabetes 1195.
Jolles (A.), Gesamtstoffwechsel 1195.
Mendel (L. B.) u. Gibson (R. B.), N-Stoffwechsel beim Menschen nach Entfernung der Milz 1195.
Murlin (J. R.), Nährwert der Gelatine 1196.
Bottazzi (F.), D'Errico (G.) u. Japelli (G.), Wirkung der Viskositätsänderungen des Blutes auf die Harnabsonderung 1196. — Wirkung des Adrenalins auf die Speichel- und Harnabsonderung 1196.
Hein (W.), Wirkungen des Steinkohlenteers auf Fische und Wirbellose 1197.
Wiggers (C. J.), Durch Arzneistoffe beeinflußte Innervation der Cerebralgefäße 1197.
Lee (F. S.), Einfluß normaler, Müdigkeit hervorrufender Substanzen auf den Muskel 1197.
Hall (G. W.), Glucolyse 1197.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Vandevelde (A. J. J.) u. Bosmans (L.) Einfluß von Kohlehydraten auf die Gärung des Brotteigs 1198.
Troili-Petersson (G.), Wachstum des Bacterium typhosum etc. in Abfallstoffen und Abwässern 1198.
Krzemieniewski (S.), Azotobacter chroococcum 1198.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Doerr (R.) u. Raubitschek (H.), Desinfektion mit Formalin 1199.
Kreidl (A.) u. Neumann (A.), Formbestandteil in der Milch (Lactokonien) 1199.
Much (H.), Bakteriocidine in Perhydrasemilch 1199.
Matthes (H.), Streitberger (F.) u. Müller (F.), Refraktion des Butterfettes etc. 1199.
Kayser (E.) u. Manceau (E.), Zähewerden der Weine 1200.
Rammstedt (O.), Fettreicher und fettarmer Kakao 1200.
Goris (A.) u. Crété (L.), Mehl von Nettè genanntes Fruchtfleisch 1200.

Medizinische Chemie.

Mohr (L.), Diabetes mellitus 1201.
Mc Guigan (H.) u. Brooks (C.), Experimentelle Glucosurie 1201.
Burnett (Th. C.), Erzeugung von Glucosurie bei Kaninchen 1201.
Ehrmann (K.), Albuminurie und Ausscheidungsverhältnisse der Salicylsäure aus dem Organismus 1202.
Dryfuss (B. J.), Ätiologie der Eklampsie 1202.

Pharmazeutische Chemie.

Zernik (F.), Arzneimittel 1202. — Triphenocollcitrat (Citrocoll) 1203. — Wassergehalt des Atoxyls 1203.
Houghton (E. M.) u. Hamilton (H. C.), Cannabis Americana 1203.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ssidorenko (M.), Mineralien und Gesteine aus den Gipslagerstätten des Chotinschen Kreises 1203.

Wherry (E. T.), Radioaktive Mineralien 1204.
Ssamoilow (I.), Goldkrystalle 1204.
Katterfeld (G.), Platin in einem uralischen Schwefelkies 1204.
Lindström (G.), Tellurwismut 1204.
Moll (W. J. H.), Dispersion des Steinsalzes 1204.
Prior (G. T.), Dundasit 1204.
Sjögren (H.), Chondroarsenit 1205.
Ssustschinsky (P.), Künstliche Sillimanit- und Magnetitbildung 1205.
Tschernik (G.), Zus. einiger Stufen von skandinavischen Gadoliniten 1205.
Roccati (A.), Rhodonit 1205.
Tarassenko (W.), Amphibol der Cummingtonitreihe 1205.
Fedorow (E.) u. Kolatschewsky (W.), Puschkinitkrystalle 1206.
Fedorow (E.), Polyargit und Polyargitisierung 1206.
Kemp (J. F.), Sekundäre Anreicherung in Erslagerstätten 1206.
Lane (A. C.), Porphyrischer Habitus der Gesteine 1207.
Osann (A.), Alkaligesteine aus Spanien 1207.
Chautard (J.) u. Lemoine (P.), Entstehung gewisser Toneisenerze. Lateristische Zers. 1207.
Lacroix (A.), Krystallisiertes Natriumfluorid als Bestandteil von Nephelinsyeniten 1207.
Wahl (W.), Magnesiumdiopsid führender Diabas 1208.
Rakusin (M.), Opt. Unters. von Naphthasorten 1208.
Thoulet (J.), Abnahme des Salzgehaltes des durch Sand filtrierten Meerwassers 1209.
Klein (C.), Meteoreisen 1209.
Howell (E. H.), Ainsworth Meteorit 1209.

Analytische Chemie.

Bornemann (E.), Elektrische Störungen bei Analysenwagen 1209.
Milobendski (Th.), Titerstellung des Natriumthiosulfats 1210.
Moir (J.), Best. von Halogen in organ. Substanzen 1210.
Weston (F. E.) u. Jeffreys (C. W.), Nachw. von Natriumsulfit in Ggw. von Natriumsulfat und Natriumthiosulfat 1210.
Bollenbach (H.), Maßanalytische Verwendung des Natriumhydrosulfits 1210.
Frary (F. C.), Schnelle Elektroanalyse ohne rotierende Elektroden 1211. — Schnelle elektroanalyt. Best. von Zn 1211.
Loevy (J.), Trockene Blei- und Silberbest. in Erzen 1211.
Rowell (H. W.), Best. kleiner Mengen Bi 1212.
Page (E. P.) u. Rees (W. J.), Beurteilung von feuerfestem Ton 1212.
Zetzsche (F.), Haltbare alkohol. Kalilauge 1213.
Golodetz (L.), Rkk. für Cholesterin und Oxycholesterin 1213.
Sörensen (S. P. L.) u. Jessen-Hansen (H.), Formoltitrierung in stark farbigen Fll. 1213.
Bay (I.), Best. des CS_2 in Benzolen 1213.
Herzog (J.), Cresolum crudum 1214.
Benedict (F. G.) u. Manning (Ch. R.), Wasserbest. in Eiweißkörpern 1214.
Bang (I.), Best. des Blutzuckers 1214.
Utz (F.), Unters. des Harnes 1214.
Citron (H.), Blutanalyse des Faeces 1214.
Kippenberger (C.), Alkaloidbestimmungsmethoden 1215.
Schwalbe (C. G.), Best. des Bleichgrades 1215. — Kolloides Kupfer im Celluloseschleim 1216. — Sulfitzellstoffbleiche 1216.

Technische Chemie.

Reusch (K.), Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalks 1215.
Thomlinson (J. C.), Verss. mit den Abzugsgasen vom Claus-Chance-Schwefelprozeß 1215.
Gortner (R. A.), Wrkgg. des Sonnenlichtes auf farbloses Glas 1215.
Goldschmidt (F.), Technologie der Seife 1216.
Rousset (H.), Industrie der Konfitüren 1216.
Jolivet (L. P.) u. Andersen (N.), Einfluß von SS. und Basen auf die Fixierung saurer und basischer Farbstoffe durch die Wolle 1216.
Binz (A.) u. Marx (Th.), Ferrisulfatküpe 1217.
Gaidukov (N.), Anwendung des Ultramikroskopes und des Mikrospektralphotometers in der Textil- und Farbstoffindustrie 1217.
Schramm (W. H.), Feuergefährlichkeit von Kunstwollen 1217.
Robine (R.) u. Lenglen (M.), Unbrennbarmachung von Holz und Stoffen 1217.
Verhütung von Entzündungen und Explosionen beim Abfüllen von Ä. und CS_2 1217.

Patente.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Entfernen des As aus Fll. u. Gasen 1218*.
Bender (O.), Schwefelsäure 1218*.
Konsortium für elektrochemische Industrie, Ammoniumpersulfat 1219*.
Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft, Ozonisierung von O etc. 1219*.
Sauerbrey (R.) und Wünsche (A.), Verflüssigen von Bromdampf 1219*.
Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Reine Salpetersäure 1220*.
Becker (J.), Beseitigung des Schwefelwasserstoffs und Cyanwasserstoffs bei der Dest. des Gaswassers 1220*.
Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Rößler, Glykolsäure 1220*.
Kalle & Co., Dithioglykolsäure 1221*. — Arylthioglykolsäuren 1221*. — o-Oxymonoazofarbstoffe 1228*. 1229*. — Blaue Oxazinfarbstoffe 1229*.
Riedel (J. D.), Acidylierte Aminoalkylester 1122*. — Dialkylaminodimethyläthylcarbinolhalogenalkylate und ihre Benzoylverbb. 1224*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Formaldehydsulfoxylat 1222*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Phenanthroanthrachinon 1223*. — Oxyanthrarufin und Oxychrysazin 1223*. ω-Nitroacetobrenzcatechin 1225*.

Cassella (L.) & Co., 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolester 1224*.

Wedekind (R.) & Co., α,β-Oxyanthrachinone, bzw. Anthrachinon-α,β-oxysulfosäuren 1226*. — Flavopurpurin 1229*.

Meyer (F. H.), Dest. v. teerhaltigem Holzessig und Verdampfung von teerhaltigen Acetatlegg. 1226*.

Pohl (E.), Kunstdünger aus Feldspat etc. 1227*.

Senssenbrenner (C.), Dest. d. Ammoniaklsg. bei Absorptionskühlmaschinen 1227*.

Mewes (R.), Luftverflüssigung und Gastrennung 1227*.

Lux (J.), Glühfäden aus Wolframmetall 1228*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Anthracenfarbstoffe 1229*.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Tri- und Tetrahalogenderivate des Indigos 1230*. — Hexahalogenderivate des Indigos 1230*.

Koepp (R.) & Co., Schwärze aus Steinkohle 1230*.

Genthe (A.), Leinölprodd. 1231*.

Horn (P.), Neutrale Seife 1231*.

Camacho (A.) u. Eastman (T. O.), Wasserstrahlpumpe 1231*.

Heckmann (F.) u. Diehl sen. (A. F.), Extraktion von staubförmigen Gerbmaterialien 1232*.

Bögel (G. F.), Ununterbrochene Extraktion v. Gerbmaterialien 1232*.

Philippi (W. H.), Verwendung von Sulfitcelluloseablauge zum Gerben 1232*.

Laves (E.), In W. und Weingeist ll. Eisenpräparat 1232*.

Busch (A.), Haltbare wss. Quecksilbereiweißlegg. 1232*.

Grätz (B.), Gewinnung von reinem Kautschuk etc. 1233*.

Wunderlich (G.), Regenerieren von Kautschukabfällen 1233*.

Simpson (H. T.) u. Bourcoud (A. E.), Erschmelzung von Metallen 1233*.

Richter (W.), Entkupfern von Kupfer-Zinn-Antimon-Bleilegierungen 1233*.

Imbert (A. H.), Gewinnung von Zn, Pb etc. aus ihren Schwefelerzen 1234*.

Oettinger (B.), Ausscheidung v. zur Wiederoxydation bestimmten Metalldämpfen aus Erzen oder Hüttenerzeugnissen 1234*.

Seigle (A.), Auslaugen v. Cu etc. aus Erzen 1234*.

Siemens & Halske, Elektrolyt. Gewinnung v. met. Zn 1235*. — Aufhebung der Keimfähigkeit von Getreide- od. anderen Samenkörnern 1235*.

Loibel (A.), Hahn aus Glas, Ton o. dgl. 1235*.

Schmidt (H.), Herst. galvanisch. Metallndd. 1236*.

Schwickerath (K.), Abscheidung v. Manganverbb. aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Permanganat behandelten Proteosenlsg. 1236*.

Dynamit Aktiengesellschaft vormals Alfred Nobel & Co., Nitrierung von Glycerin 1236*.

Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken, Gewehr- und Geschützpulver aus Nitrocellulose und Nitroglycerin 1236*.

Namenregister.

Abegg, R. 1136.
Alexandrow, D. 1173.
Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft 1219.
Andersen, N. 1216.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 1222.
Bang, I. 1214.
Barker, J. T. 1162.
Bauer, H. 1183.
Baum, F. 1166. 1167.
Baume, G. 1141.
Bay, I. 1213.
Becker, J. 1220.
Bender, O. 1218.
Benedict, F. G. 1214.
Benrath, A. 1130.
Bigelow, S. L. 1132.
Binz, A. 1217.
Black, O. F. 1190.
Bodenstein, M. 1142.
Bögel, G. F. 1232.
Boes, J. 1185.
Bollenbach, H. 1210.
Borgman, J. 1175.
Bornemann, E. 1209.
Bosmans, L. 1198.
Bottazzi, F. 1196.
Bougault, J. 1175.
Bouveault, L. 1169. 1181.
Brooks, C. 1201.
Bruner, L. 1169. 1171.
Burnett, Th. C. 1201.
Busch, A. 1232.
Camacho, A. 1231.
Cassella & Co., L. 1224.
Charabot, E. 1183.
Chautard, J. 1207.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 1218.
Citron, H. 1214.
Clapp, S. H. 1187. 1188. 1189.
Collier, W. H. 1150.
Colmann, J. 1163.
Court, G. 1191.
Crété, L. 1200.
Dakin, H. D. 1160. 1161. 1164.
Decker, H. 1185.
Delauney, N. 1131.
D'Errico, G. 1194. 1196.
Determeyer 1192.
Deutsche Gold- u. Silberscheide-Anstalt vorm. Roeßler 1220.
Diehl sen., A. F. 1232.
Diels, O. 1156.
Divers, E. 1151.
Dluska, J. 1169.
Doerr, R. 1199.
Dryfuss, B. J. 1202.
Dunant, G. 1185.
Dynamit Akt.-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co. 1236.
Eastman, T. O. 1231.
Ehrmann, K. 1202.
Ellis, H. R. 1150.
Erdmann, H. 1144.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1229.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 1223. 1225.
Faworski, A. 1175.
Fedorow, E. 1206.
Fischer, E. 1189.
Frary, F. C. 1211.
Frei, H. 1132.
Gabriel, S. 1163.

Gaidukov, N. 1217.
Gaudechon, H. 1150.
Genthe, A. 1231.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel 1230.
Gibson, R. B. 1195.
Girard, M. 1186.
Goldschmidt, F. 1216.
Golodetz, L. 1213.
Goris, A. 1200.
Gorke, H. 1174.
Gortner, R. A. 1215.
Grätz, B. 1233.
Guerbet, M. 1165.
Hall, G. W. 1197.
Hamilton, H. C. 1203.
Hâncu, V. H. 1175. 1177.
Hantzsch, A. 1131.
Heckmann, F. 1232.
Hein, W. 1197.
Heller, G. 1171.
Henderson, L. J. 1190.
Hérissey, H. 1191.
Herter, C. A. 1193.
Herzog, J. 1214.
Horn, P. 1231.
Houghton, E. M. 1203.
Howell, E. E. 1209.
Imbert, A. H. 1234.
Jabs, A. 1132.
Jantsch, G. 1149.
Japelli, G. 1196.
Jeffreys, C. W. 1210.
de Jersey Fleming Struthers, R. 1181.
Jesche, B. 1179.
Jessen - Hansen, H. 1213.
Johnson, F. M. G. 1135. 1136.
Jolivet, L. P. 1216.
Jolles, A. 1195.
Jowitschitsch, M. Z. 1153. 1154.
Kalle & Co. 1221. 1228. 1229.
Katterfeld, G. 1204.
Kayser, E. 1200.
Kemp, J. F. 1206.
Kippenberger, C. 1215.
Kishner, N. 1177. 1178.
Klein, C. 1209.
Knecht, E. 1141.
Knoch, M. 1151.
Koepp & Co., R. 1230.
Kolatschewski, W. 1206.
Konsortium für elektrochem. Industrie 1219.
Kraft, F. 1187.
Kreidl, A. 1199.
Kremann, R. 1157.
Krzemieniewski, S. 1198.
Lacroix, A. 1207.
Laloue, G. 1183.
Landsteiner, K. 1191.
Lane, A. C. 1207.
Lavaux, J. 1184.
Laves, E. 1232.
Leavenworth, Ch. S. 1194.
Lee, F. S. 1197.
Lemoine, P. 1207.
Lenglen, M. 1217.
Levallois 1181.
Levites, S. 1134.
Leyden, P. 1172.
Lillie, R. S. 1133.
Lindström, G. 1204.
Linn, K. 1156.
Llewellyn, W. G. 1143.
Locquin, R. 1169.
Loebel, H. 1150.
Loevy, J. 1211.
Loibel, A. 1235.
Lorenz, R. 1132.
Lux, J. 1228.
Mc Connell Sanders, J. 1130.
Mc Donald, D. P. 1130.
Mc Guigan, H. 1201.
Manceau, E. 1200.
Mangold, E. 1191.
Mannich, C. 1175. 1177.
Manning, Ch. R. 1214.
Marc, R. 1134.
Marsh, J. E. 1181.
Marx, Th. 1217.
Matthes, H. 1199.
May, P. 1153.
Mendel, L. B. 1193. 1194. 1195.
Mewes, R. 1227.
Meyer, F. H. 1226.
Michaelis, L. 1192.
Milobendski, Th. 1180. 1210.
Mitchell, Ph. H. 1193. 1194.
Mohr, L. 1201.
Moir, J. 1210.
Moll, W. J. H. 1140. 1204.
Much, H. 1199.
Müller, F. 1199.
Murlin, J. R. 1196.
Natanson, L. 1139.
Neogi, P. 1160.
Neuberg, C. 1165.
Neumann, A. 1199.
Oettinger, B. 1234.
Orlow, E. 1155.
Osann, A. 1207.
Osborne, Th. B. 1187. 1188. 1189.
Page, E. P. 1212.
Parravano, N. 1150.
Pasta, A. 1150.
Patterson, Th. St. 1162.
Peltner, E. 1145. 1146.
Peters, A. W. 1190.
Philippi, W. H. 1232.
Pictet, A. 1191.
Pieraerts, J. 1129.
Pohl, E. 1227.
Pokrowski, W. 1180.
Popielski, L. 1194.
Price, Th. S. 1173.
Prior, G. T. 1204.
Rakusin, M. 1208.
Rammstedt, O. 1200.
Raubitschek, H. 1191. 1199.
Ráy, P. Ch. 1160.
Rees, W. J. 1212.
Regener, E. 1139.
Rengade, E. 1144. 1145.
Rettger, L. F. 1195.
Reusch, K. 1215.
Reuss, H. 1193.
Richter, W. 1233.
Riedel, J. D. 1222. 1224.
Robertson, T. B. 1192.
Robine, R. 1217.
Roccati, A. 1205.
Rosenberg, S. 1195.
Rosenheim, A. 1150.
Rousset, H. 1216.
Rowell, H. W. 1212.
Ruff, O. 1151.
Sadsewicz, M. 1137.
Saizew, A. 1157.
Salpetersäure - Industrie - Gesellschaft 1220.
Sauerbrey, R. 1219.
Scharfenberg, W. 1143.
Scheffer, W. 1137.
Schmidt, H. 1236.
Schramm, W. H. 1217.
Schwalbe, C. G. 1215. 1216.
Schwickerath, K. 1236.
Seigle, A. 1234.
Senderens, J. B. 1140.
Senssenbrenner, C. 1227.
Shdanowitsch, M. 1161.
Siemens & Halske 1235.
Simpson, H. T. 1233.
Sjögren, H. 1205.
Sörensen, S. P. L. 1213.
Ssamoilow, I. 1204.
Ssidorenko, M. 1203.
Ssustschinsky, P. 1205.
Stock, A. 1143. 1144.
Streitberger, F. 1199.
Stutzer, A. 1190.
Tarassenko, W. 1205.
Thomlinson, J. C. 1215.
Thomson, D. 1162.
Thoulet, J. 1209.
Thullie, Z. 1137.
Tingle, J. B. 1182.
Troili - Petersson, G. 1198.
Tschelinsew, W. 1160.
Tschernik, G. 1205.
Tschugajew, L. 1162. 1179.
Tutin, F. 1161. 1166.
Twiss, D. F. 1173.
Urbain, G. 1149.
Utz, F. 1214.
Van der Waalsjr., J. D. 1138.
Vandevelde, H. J. J. 1198.
Veley, V. H. 1132.
Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken 1236.
de Voldere, G. 1129.
Wagner 1192.
Wahl, W. 1208.
Wedekind & Co., R. 1226. 1229.
Wegscheider, R. 1159.
Weston, F. E. 1210.
Wherry, E. T. 1204.
Wiegner, G. 1131.
Wien, W. 1138.
Wiggers, C. J. 1197.
Williams, L. F. 1182.
Wilsmore, N. T. M. 1135.
Wind, C. H. 1138.
Witzmann, W. 1152.
Wöhler, L. 1152.
Wolffenstein, R. 1145. 1146.
Woltereck 1142.
Wrede, F. 1144.
Wünsche, A. 1219.
Wunderlich, G. 1233.
Zedner, J. 1151.
Zernik, F. 1202. 1203.
Zetzsche, F. 1213.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 12. 25. März.

Apparate.

Georges de Voldere, *Eine neue Verbrennungspipette* hat Vf. nach den Angaben von DENNIS u. HOPKINS konstruiert und benutzt sie in Verb. mit der von ihm (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 344; C. **1907**. II. 1113) veränderten HEMPELschen Bürette. Ein Kühlmantel *m* (Fig. 27) umgibt die eigentliche Pipette, zu der von *a* aus die Gase zur Verbrennung eintreten, während das Seitenrohr *T* durch einen Schlauch hindurch zu einem mit Sperrflüssigkeit gefüllten Gefäß führt, das dann nach Bedarf gehoben u. gesenkt werden kann. Durch die Mitte der Pipette geht eine Glasröhre *t*, in der ein Cu-Draht, mittels eines Schlauchstückes *c* luftdicht eingeführt, nach oben geleitet ist, während ein zweiter Draht, um sie herumgelegt, nach unten führt. Die Enden der Cu-Drähte in der Pipette sind mit einem Pt-Draht in eigentümlicher Wicklung verbunden, während die beiden anderen Enden mit den Polen einer elektrischen Batterie in Verbindung gesetzt werden. Wenn die Pipette mit Sauerstoff gefüllt ist, schließt man den elektrischen Strom, der Pt-Draht kommt zum Glühen, und das langsam zugeleitete Gas verbrennt.

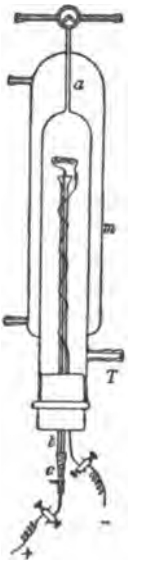


Fig. 27.

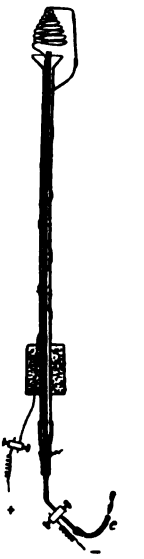


Fig. 28.

Soll das Gas in einem reichlichen Überschuß von O verbrannt werden, dann kann man sich auch eines Zünders (Fig. 28) bedienen, bei dem der Pt-Draht konisch gewickelt ist, während das zur Verbrennung bestimmte Gas von *c* aus durch eine in die Glasröhre gesteckte dünne Cu-Röhre, die gleichzeitig auch der elektrischen Stromzuleitung dient, zum Zünder geführt wird. Da dieses Cu-Rohr aber leicht zuschmilzt, so zieht Vf. trotz der großen Genauigkeit dieser zweiten Verbrennungsweise die erst beschriebene vor. Die Apparate werden von JOS. MARCHAL, Bruxelles angefertigt. (Bull. Soc Chim. Belgique **22**. 37—44. Jan. 1908. [27/11. 1907*.] Gent.) LEIMBACH.

J. Pieraerts, *Modifikation des Flügelrührers*. Der bereits früher (Chem.-Ztg. **29**. 671; C. **1905**. II. 369) beschriebene *Rührer* wird jetzt mit einem hohlen Stiel hergestellt, der dem Thermometer als Schutzhülle dient. Vf. beschreibt ferner ein *Wasserbad für konstante Temperatur* für Dest. der Dextrose u. dergl. — Abbildungen

im Original. — Die App. sind von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 682—83. Januar. Louvain. Univ.) VOLLAND.

D. P. Mc Donald, *Über das Schneiden von Natrium.* Beim Schneiden von Na mit dem GATTERMANNschen Messer liegt die Gefahr vor, daß das Metall durch die Hand und die Reibung sich etwas erwärmt, erweicht und leicht an der Klinge kleben bleibt. Um dies zu vermeiden, empfiehlt Vf., das zu schneidende Stück Na öfters in wasserfreien *Äther*, der gleichzeitig auch zur Aufnahme der abgeschnittenen Stücke dient, einzutauchen. (Chem. News **97**. 73. 14/2. Glasgow. Organ. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

James Mc Connell Sanders, *Ein einfacher Gaserzeugungsapparat für analytische Arbeiten.* In den Boden eines an der einen Seite offenen Glasrohres ist im Inneren des Rohres ein fast capillares Rohr eingeschmolzen. Zur Entw. von H_2S bringt man in den ringförmigen Raum des App. etwas FeS und einige Tropfen verd. H_2SO_4 u. verschließt die Öffnung des äußeren Rohres mit dem Finger. Das Rohr wird nun in die zu untersuchende Lsg. getaucht und als Rührer benutzt, wobei das Gas durch das enge Rohr am unteren Ende austritt. Für quantitative Bestst. verwendet man größere Apparate, welche mit Stopfen verschlossen werden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 232—33. 4/11. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Benrath, *Beiträge zur Kritik chemischer Theorien.* Über die Begriffe: „Gesetz, Hypothese u. Theorie" herrscht vielfach große Unklarheit. Eine Zusammenfassung analoger Tatsachen nennen wir ein Naturgesetz. Eine Annahme, die wir konstruieren, um ein Gesetz zu erklären, heißt Hypothese; sie erklärt Tatsachen, entzieht sich aber selbst der tatsächlichen Nachweisung. Ein Lehrsystem, das eine Anzahl von Gesetzen durch eine Hypothese zusammenfaßt, nennen wir eine Theorie. Das Ziel der Naturforschung ist das Aufstellen möglichst umfassender Theorien. Die „Phlogistontheorie" ist eine richtige Theorie, LAVOISIERS „Sauerstofftheorie" ein Gesetz, das erst durch DALTONS Atomhypothese erklärt worden ist. AVOGADROS „Molekulartheorie" ist eine Hypothese, ebenso die kinetische Gastheorie. Etwas Fingiertes, wie Atom oder Molekül, kann nicht mathematisch in seinen Dimensionen berechnet werden. Die Moleküle der kinetischen Hypothese brauchen nicht die letzten, unteilbaren Realitäten zu sein. Dasselbe gilt für die Berechnung der Molekulargrößen aus der Dicke von Metall- oder Flüssigkeitsschichten, da bei diesen Bestst. die Empfindlichkeitsgrenze unserer Apparate mitspielt. Hier handelt es sich nicht um neu entdeckte Tatsachen, sondern um Einschränkungen des Gültigkeitsbereiches der Hypothese. Daß die Atomhypothese die Gesetze wirklich erklärt, zeigt nicht ihre Richtigkeit, sondern nur ihre geschickte Konstruktion. Der Vers., eine allgemeine kinetische Theorie der Gase und Lagg. aufzustellen, ist gescheitert. Die *Hypothese der elektrolytischen Dissociation* muß lauten: Elektrolyte zerfallen in mäßig konz. Lagg. in ihre Ionen, die ebenso wie die Moleküle selbständige Individuen sind, den elektrischen Strom leiten und für 1 Äquivalent dieselbe Elektrizitätskapazität besitzen. Die Zusatzannahme, daß die Ionen mit einem positiven oder negativen Elektron verbunden sind, ist verwirrend. Ladung und Ladungsfähigkeit werden nicht genügend unterschieden.

In der Radiochemie überwuchern die Hypothesen die wenig zahlreichen tatsächlichen Ergebnisse. Die organische Chemie ist noch vorwiegend beschreibende

Wissenschaft. Das Formelsymbol ist eine umfassende Beschreibung der Umwandlungsmöglichkeiten eines chemischen Stoffes, aber kein Bild seines Moleküls. Alle stereochemischen Theorien stellen ausschließlich Vorschläge zur Vervollkommnung unserer Formelsprache vor. Die Arbeitsmethoden der organischen Chemie beruhen auf Empirie. Dadurch, daß eine Hypothese ihren Zweck erfüllt, wird ihr von ihrem Charakter als bloßer Annahme nichts geraubt. Der Vf. trägt aus Lehrbüchern Zitate zusammen, die das häufige Vorkommen der gegenteiligen Meinung zeigen, und verweist auf MACHs erkenntnistheoretische Arbeiten. (Chem.-Ztg. 32. 201—3. 26/2. 219—20. 29/2.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Delauney, *Über die Symmetrie in den Atomgewichten.* Der Vf. gibt eine graphische Darst. des periodischen Systems, wobei die Elemente He—F, Ne—Cl, K—Mn je einen Wellenzug bilden. Der Wellenzug ist für die Reihe der Elemente und ihrer Wertigkeit derselbe. Ferner ist die Summe der At.-Geww. symmetrischer Elemente konstant:

$$He + F = Li + O = Be + N = B + C = 23;$$
$$Ne + Cl = Na + S = Mg + P = Al + Si = \text{ca. } 55{,}3;$$
$$K + Cr = Ca + V = Se + Ti = \text{ca. } 91{,}7.$$

(Chem. News 97. 99. 28/2. 1908. [28/12. 1907.] Kiew.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Hantzsch und **G. Wiegner**, *Über Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen.* HANTZSCH hat (Ztschr. f. physik. Ch. 48. 289; C. 1904. II. 280) gemeinsam mit PINOFF, LLOYD und MOORE die Geschwindigkeit der Absorption von NH_3-Gas durch feste SS. und von HCl-Gas durch feste Basen gemessen und hat versucht, auf die vermeintliche Verschiedenheit im Verlauf der Absorption durch echte SS. und echte Basen im Vergleich mit dem Verlauf bei „Pseudosäuren" und „Pseudobasen" eine charakteristische Unterscheidungsmethode für diese Körperklassen zu gründen. Vff. prüfen nun die frühere Arbeit nach und sehen sich genötigt, die meisten der damals aufgestellten Beobachtungen und Schlüsse zurückzuziehen. In der früheren Arbeit war behauptet worden, daß für *feste echte Säuren* in absol. *Ammoniakgas* die Absorption desselben bei gleicher Konzentration, Druck, Temperatur und Oberfläche in erster Annäherung nach einer Gleichung erster Ordnung, in verdünntem Ammoniakgas nach einer Gleichung zweiter Ordnung vor sich gehe, daß dagegen Pseudosäuren bei denen sich noch die Geschwindigkeit der Umwandlung superponiere, keine Konstanten geben. Eine genaue Überprüfung der früheren Versuche durch die Vff. in ähnlichen Apparaten zeigt nun, daß die Fehlerquellen (Best. des Anfangsvolumens, Inkonstanz der Temperatur infolge der Wärmetönung der Rk. etc) so groß sind, daß die Resultate nicht reproduzierbar sind. Es wird noch immer aufrecht erhalten, daß die Addition von absol. NH_3 an feste SS., resp. von *Chlorwasserstoffgas an feste Basen* unter Umständen in roher Annäherung nach einer Gleichung ersten Grades erfolgen kann. Die Größe der Konstanten aber läßt durchaus nicht, wie früher behauptet worden war, einen Schluß auf die Größe der Affinitätskonstante zu, sondern hängt von Nebenumständen (Wassergehalt, Art der Darst. der S. etc.) ab. Auch daß die Rk. für echte SS. und Basen in den verdünnten Gasen nach einer Gleichung zweiter Ordnung erfolgt, ist unrichtig. Der vermeintliche Unterschied zwischen *echten Säuren* und *Pseudosäuren* (resp. *echten Basen* und *Pseudobasen*) im Verlauf der Absorption ist gleichfalls nicht vorhanden, oder er wird durch Fehler der Methode so verdeckt, daß sich jedenfalls auf den Gang der Absorptionsgeschwindigkeiten keine Unterscheidungsmethode gründen läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 475—90. 21/1.) BRILL.

Richard Lorenz, H. Frei und **A. Jabs**, *Dichten einiger geschmolzener Salze und deren Mischungen bei verschiedenen Temperaturen.* Vff. arbeiten nach derselben Methode wie TAMMANN und BRUNNER (Ztschr. f. anorg. Ch. **38**. 350; C. **1904**. I. 704) und messen die D.D. mit Hilfe einer MOHR-WESTPHALschen Wage und bei steigender Temperatur. Sehr sorgfältig und genau wird die Temperatur gemessen, und zwar nach dem Verf. von LORENZ und KALMUS (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 17; C. **1907**. I. 1659). Es werden die F.F. und die D.D. folgender Salze bestimmt: *Kaliumnitrat.* F. 333°; zwischen 350 und 500° ist die D. $2{,}044 - 0{,}0006\ t$. — *Natriumnitrat.* F. 310°; zwischen 320 und 515° ist die D. $2{,}12 - 0{,}0007\ t$. — *Bleichlorid.* F. ca. 512°; zwischen 520 und 700° ist die D. $5{,}627 - 0{,}00144\ t$. — *Bleibromid.* Die D. ist zwischen 600 und 800° $6{,}175 - 0{,}00145\ t$. — *Cadmiumchlorid.* Die D. ist im gleichen Bereich $3{,}731 - 0{,}000685\ t$. — *Kaliumbromid.* Die D. zwischen 600 und 800° ist in guter Übereinstimmung mit dem TAMMANNschen Wert $2{,}627 - 0{,}00081\ t$. — *Natriumchlorid.* Die erhaltenen Zahlen stimmen gut auf die bereits von TAMMANN aufgestellte Formel für die D.: $1{,}986 - 0{,}00054\ t$.

Außer diesen Salzen werden noch einige Mischungen untersucht, und zwar bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedener Temperatur. Die D. ändert sich linear mit dem Mischungsverhältnis (in Molekularprozenten) und linear mit der Temperatur; die Gesamtabhängigkeit wird also durch eine Gleichung zweiten Grades dargestellt. *Bleichlorid* und *Kaliumchlorid.* Enthält die Mischung N Mole $PbCl_2$ u. $(1 - N)$ Mole KCl, so ist die D. $2{,}3375 - 7\,t/8000 + (3{,}316 - 0{,}000562\,t)\,N$. — *Bleichlorid* und *Bariumchlorid.* Die D. der Mischung aus N Molen $PbCl_2$ und $(1 - N)$ Molen $BaCl_2$ hat die D. $3{,}46 - 0{,}0002664\,t + (2{,}04 - 0{,}001\,t)\,N$. — *Bleibromid* und *Kaliumbromid.* Die Mischung aus N Molen $PbBr_2$ und $(1 - N)$ Molen KBr hat die D. $3{,}48 - 0{,}001667 + (2{,}786 + 0{,}000667\,t)\,N$. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 468—74. 21/1. 1908. [Sommer 1907.] Zürich. Eidgen. Polytechnikum. Lab. für physik. Chem. u. Elektrochem.) BRILL.

V. H. Veley, *Über die Reaktionen zwischen Säuren und Methylorange.* Die Beobachtungen von SZYSZKOWSKI (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 420; C. **1907**. I. 1304) lassen sich, wie eine Überschlagsrechnung lehrt, einfacher dadurch erklären, daß infolge der Massenwirkung eine Verdrängung der Cl- durch die HCO_3-Ionen stattfindet, wodurch Salzsäure gebildet wird, die die roten Ionen des Methylorange erzeugt. Analog so erklärt sich die gleiche Beobachtung SZYSZKOWSKIs bezüglich der Essigsäure. — Für Natriumsulfat hat dieser Forscher keine Farbänderung des Methylorange beobachten können, doch gibt er die verwendeten Konzentrationen nicht an; da Na_2SO_4 viel weniger l. ist als NaCl, so überkompensiert wahrscheinlich die relative Abnahme der möglichen Massenwirkung diejenige der Affinitätskonstanten. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 464—67. 21/1.) BRILL.

S. Lawrence Bigelow, *Die Permeabilitäten von Membranen aus Kollodium, Goldschlägerhäutchen, Pergamentpapier und aus Porzellan.* Es wird die Durchlässigkeit der verschiedenen Membranen gegen W. bei verschiedenen Drucken und Temperaturen verglichen. Die Membran wird in dem erweiterten Ende eines Capillarrohres ausgespannt und die in einer bestimmten Zeit durch das Capillarrohr fließende Wassermenge an dem Wandern des Meniscus verfolgt und gemessen und daraus die Durchlässigkeit, nämlich die Anzahl cmm W., die pro Minute pro qcm der Membran passieren, berechnet.

1. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Druck wird für folgende Membranen gemessen: *Kollodiummembran*, hergestellt durch Aufgießen von Kollodium auf eine klare Quecksilberoberfläche. So hergestellte Membranen variieren in der Dicke nur um etwa 10%. Die Durchlässigkeit einer etwa 0,235 mm dicken

Membran beträgt bei einem Druck von 115 mm 2,602 und wird bis zu Drucken von etwa 800 mm Hg verfolgt. Durch Anwendung dieser hohen Drucke wird die Durchlässigkeit solcher Membranen nicht wesentlich geändert, trotzdem die Membran wesentlich dünner wird. Verschiedene auf gleiche Weise erzeugte Kollodiummembranen zeigen wesentlich verschiedene Durchlässigkeiten (vielleicht wegen Verschiedenheiten im Gehalt an A.). — *Goldschlägerhaut.* Die Durchlässigkeit ist viel kleiner als die der Kollodiummembranen. — *Pergamentpapier* gibt ganz unregelmäßige Resultate; bei konstantem Druck und Temperatur fällt die Durchlässigkeit mit der Zeit immer mehr. — *Unglasiertes Porzellan* von 2,7 mm Dicke hatte unter 200 mm Druck eine Durchlässigkeit von 127,6. — Für alle diese Membranen wächst die Durchlässigkeit proportional mit dem Druck, so wie es das POISEUILLEsche Gesetz für den Durchgang von Fll. durch Capillarröhren verlangt.

2. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit M von der Temperatur wird zwischen 10 und 70° für Kollodium- und für Porzellanmembranen bestimmt. Diese Abhängigkeit läßt sich sehr gut durch die POISEUILLEsche Formel:

$$M_t = M_o (1 + 0{,}033\,68\, t + 0{,}000\,221\, t^2)$$

darstellen. Die Geschwindigkeit des Durchganges von W. durch diese Membranen folgt also genau den Gesetzen für den Durchgang von Flüssigkeiten durch Capillaren. Dies spricht für die Auffassung, daß die *Durchlässigkeit von Fll. durch Membranen* auf der Anwesenheit von capillaren Poren beruht. Andererseits sprechen eine Reihe von Tatsachen für die Lösungstheorie, wonach sich die Fl. in der Membran löst. Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich beide Theorien miteinander und mit den Tatsachen in Übereinstimmung bringen lassen, wenn man annimmt, daß der Durchgang der Fl. durch „molekulare Zwischenräume" der Membran erfolgt, und daß dieser Durchgang nach denselben Gesetzen erfolgt wie der durch meßbare Capillaren. Zwischen chemischer Verb., Lsg. und den Capillarphänomenen soll es keine scharfen Grenzen geben, sondern eine Reihe von Übergängen, und ein solcher, nimmt Vf. an, liegt hier vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1675—92. Dezember [September] 1907. Univ. of Michigan.) BRILL.

R. S. Lillie, *Der Einfluß von Elektrolyten und anderer bestimmter Bedingungen auf den osmotischen Druck kolloidaler Lösungen.* Die Best. des *osmotischen Druckes von Gelatinelsgg.* und *Ovalbuminlsgg.* wurde vom Vf. in einem einfachen, aus Celloidinmembranen hergestellten *Osmometer* ausgeführt. Durch Zusatz von Nichtelektrolyten (Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin, Harnstoff) wird der osmotische Druck nicht beeinflußt. Alle Elektrolyten dagegen verändern den Druck der ursprünglichen Lsg. SS. und Alkalien steigern in ähnlicher Weise den osmotischen Druck von Gelatinelsgg. wie dieselben das Quellen der Gelatine in W. beeinflussen. Salze drücken den osmotischen Druck der beiden Kolloide herab. Die Stärke dieser Depression ist eine Funktion sowohl des Anions als auch des Kations des Salzes. Die Depression wächst für die Kationen in der Reihenfolge Alkalien, <Alkalische Erden, <Schwermetalle, u. für die Anionen $CNS < J < Br < NO_3 < Cl < F < SO_4$. <Weinsäure, <Citronensäure, <Phosphorsäure. Temporäres Ansteigen der Temperatur und mechanische Störungen (Schütteln) bewirken mehr weniger starke Veränderungen des osmotischen Druckes. Gleiche Änderungen werden durch Vorgänge bedingt, welche den Aggregatzustand des Kolloids beeinflussen, wie Art der Herst. Alter, Art des Zusatzes des Elektrolyten etc. Die Absorptionsfähigkeit für W. durch die Zelle wird in gleicher Weise durch Alkalimetalle beeinflußt wie der osmotische Druck. Infolgedessen muß die Wasserabsorption als eine Funktion der Zellkolloide angesehen werden und hängt daher auch von dem Aggregatzustande

derselben ab. (Amer. Journ. Physiol. 20. 127—69. 1/10. 1907. Johns Hopkins Univ. Physiol. Lab.) Brahm.

S. Levites, *Beiträge zur Kenntnis des Gelatinierungsvorganges.* (Forts. von S. 700). Während mit W. getränkte *Gelatinefolie* durch Formalinlsg. hart u. unl. wird, wird die Gerinnungsgeschwindigkeit einer w. 6%ig. wss. Gelatinelsg. *durch Formaldehyd* (2%) fast nicht vergrößert; erst nach längerem Stehen wird die erstarrte Lsg. beim Erwärmen nicht mehr fl. Sämtliche neutrale Salze (zweiwertige mehr als einwertige, molekulare Lsg. gleichwertiger in annähernd gleichem Maße) u. Nichtelektrolyte hemmen die Gelatinierungsgeschwindigkeit von Formaldehyd-Glutinlsg. um so mehr, je niedriger die Temperatur und je langsamer die Rk. zwischen Glutin u. Formalin verläuft. OH'-Ionen beschleunigen, H'-Ionen hemmen die Gerinnung stark u. fast unabhängig von der Temperatur. Dagegen wird durch die Salze die Rk. zwischen Glutin u. Formalin (B. unl. Gelatine) befördert.

Die von Schroederesche Formel: $dx/dt = K(R - R_e)$ für die allmähliche Änderung der inneren Reibung (R anfängliche, R_e endliche, K Konstante) wss. Gelatinelsgg. bei Siedetemperatur mit der Zeit besitzt keine allgemeine Gültigkeit (die Unanwendbarkeit der Formel kann durch Nebenrkk. veranlaßt sein). *Glutin: innere Reibung* der 2%ig. wss. Lsg. bei 30° anfangs = 2,29, nach 11-stdg. Erhitzen konstant = 1,39. — *α-thymonucleinsaures Natrium* (in k. W. unl.; die wss. Lsg. [schwach alkal.] gelatiniert mit weniger als 2% Gehalt [bei Zimmertemperatur] nicht; geht ähnlich wie Glutin durch Erhitzen unter steter Abnahme der inneren Reibung in β-nucleinsaures Natrium [l. in k. W.; gelatiniert nicht mehr] über): 1,5% Lsg. bei 30° nach 1-stdg. Erhitzen 8,36, nach 11-stdg. 2,62, 29-stdg. 1,29 (der endliche Wert ist noch nicht erreicht). — *Agar-Agar* (*δ-Galaktan*): 0,25%ig. Lsg. bei 40° anfangs 1,76, nach 9-stdg. Sieden 1,51, nach 28-stdg. 1,28 (dann bildete sich ein Bodensatz). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 237—41 u. 253. Feb. Petersburg. Pathol. [nicht chem., wie in der früheren Abhandlung fälschlich angegeben] Lab. des Inst. für experim. Medizin.) Groschuff.

Robert Marc, *Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen. I.* (vorläufige Mitteilung. Nach der Nernst-Brunnerschen Theorie der heterogenen Rkk. ist die Krystallisationsgeschwindigkeit bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit, ist also dem Konzentrationsgefälle und der Oberfläche proportional. Andererseits hat Tammann beobachtet, daß bei Schmelzen, die als einheitlicher Stoff krystallisieren, wo also die Diffusion keine Rolle spielt, die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr klein werden kann. Vf. ist daher der Ansicht, daß in vielen Fällen der Vorgang an der Berührungsfläche Krystall—Lösung durchaus nicht unendlich rasch, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, daß also nicht nur die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern auch diese reine „wahre Krystallisationsgeschwindigkeit" für die gesamte beobachtete Geschwindigkeit der Krystallisation in Betracht kommt. Tatsächlich gelang es dem Vf., durch Steigerung der Intensität der Rührung und Erniedrigung der Reaktionstemperatur beim *Kaliumsulfat* die wahre Krystallisationsgeschwindigkeit, unabhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit zu messen. Die Rührung erfolgte dabei, indem die Krystalle in der Lösung rasch herumgewirbelt wurden.

Eine Lsg von 84 g K_2SO_4 in 1 l W., die bei 0° übersättigt, aber bei Abwesenheit von Keimen unbegrenzt haltbar ist, wird in einem Becherglas, das sich in einem Thermostaten von 0° befindet, geführt, dann in gemessenem Zeitpunkt eine Menge von 10 g sehr gleichmäßiger, feinkörniger Kaliumsulfat-Krystallkeime eingebracht. Von Zeit zu Zeit werden dann Proben von je 5 ccm der Fl. mittels einer mit Wattefilter versehenen Pipette entnommen und darin die Konzentration an

K_2SO_4 bestimmt. — Was zunächst die Abhängigkeit von der Oberfläche betrifft, so ergeben vorläufige Verss., daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist der Oberfläche. Von der Rühr-, also von der Diffusionsgeschwindigkeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei Rührungen von etwa 300 Umdrehungen pro Minute unabhängig, es wurden aber Rührgeschwindigkeiten bis zu 3000 Umdrehungen verwendet. Alle Verss. zeigen für die Abnahme der Übersättigung mit der Zeit den gleichen Verlauf. Dieser Verlauf läßt sich nicht durch eine Formel erster Ordnung, aber sehr gut durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergeben. Die Übereinstimmung zwischen den nach dieser Formel berechneten Konstanten ist innerhalb einer Versuchsreihe sehr gut, und die Abweichungen vom Mittelwert betragen im Mittel nur etwa 2—3%. Die Krystallisation des Kaliumsulfats erfolgt also nach einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit beträgt etwa 1,6 pro 10°. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 385—99. 21/1. 1908. [11/10. 1907.] Jena. Mineral.-geol. Inst. der Univ.) BRILL.

F. M. G. Johnson und **N. T. M. Wilsmore**, *Elektrodenpotentiale in flüssigem Ammoniak.* Die Veränderung der freien Energie läßt sich am besten messen, wenn die Rk. in einem galvanischen Element vor sich geht. Als Bezeichnung für C_0 in der NERNSTschen Gleichung $C_0 = \frac{RT}{nF} \ln C$ finden die Vff. elektrolytische „*Potentialität*“ passender als „*Potential*“. Diese Werte von C_0 mußten als die Affinitätskonstanten der Elemente angesehen werden; doch sind sie nicht einfach additiv. Die Vff. wollen die Werte unter Bedingungen, die von den üblichen in wss. Lagg. möglichst verschieden sind, messen, nämlich in fl. Ammoniak; die vorliegende Publikation ist eine einleitende.

Als Normalelektrode wird Cd in einer gesättigten $Cd(NO_3)_2$-Lsg. gewählt. Durch die Lagg. muß ein schwacher mit NH_3 gesättigter Wasserstoffstrom geleitet werden, um die Luftkohlensäure und damit das Ausfallen von Salzen auszuschließen. Alle Messungen — die teils elektrometrisch, teils galvanometrisch sind — werden bei —33,5°, dem Kp. des fl. NH_3, ausgeführt; als Lösungsmittel wird eine etwa 0,5-n. KNO_3-Lsg. in NH_3 benutzt, um Kontaktpotentiale zwischen den Lagg. möglichst zu eliminieren. Zum Leitendmachen des Quarzfadens im DOLEZALEKschen Elektrometer benutzen die Vff. eine kons. LiCl-Lsg., die besser ist als die übliche $CaCl_2$-Lsg.

Folgende Metalle und Salze werden untersucht: $AgNO_3$ und AgJ gegen Feinsilber und Elektrolytsilber, HgJ_2 gegen Hg, $Pb(NO_3)_2$ gegen verschiedene Arten Blei, $Zn(NO_3)_2$ gegen reines Zn, MgJ_2 gegen Mg, $Ni(NO_3)_2$ gegen Elektrolytnickel, $Cu(NO_3)_2$ gegen Elektrolytkupfer, das sich in wasser- und sauerstofffreiem NH_3 nicht auflöst, Ca gegen $Ca(NO_3)_2$, NH_4-Amalgam gegen NH_4NO_3, Na gegen $NaNO_3$ und NaCl, K gegen KJ. Mit einer Pt-Elektrode in einer durch *Lsg. von Alkalimetall* blau gewordenen Lsg. erhält man die gleiche EMK. wie mit festen Alkalielektroden. Die blaue Farbe dürfte also von einer kolloidalen Lsg. oder Suspension des Metalls herrühren. Mit Zn und Cd erhält man die konstantesten Werte, doch schwärzt sich das Zn (ebenso das Mg) in der Fl. nach einiger Zeit. Die EMK. des Ni fällt anfangs, wird aber schließlich konstant.

Nach Möglichkeit werden 1,0-, 0,1- und 0,01-n. Lagg. untersucht. Für Cu | 1,0-n. $Cu(NO_3)_2$ | Cd ergibt sich — infolge von Komplexbildung — ein kleinerer Wert als mit der $^1/_{10}$-n. Lsg.

Um die Resultate mit Messungen vergleichen zu können, die in wss. Lagg. gemacht wurden, werden einige Bestst. gegen die $^1/_{10}$-n. KCl | Hg_2Cl_2 | Hg-Elektrode angestellt. Der die beiden Lagg. und Elektroden verbindende Heber, in dem also

eine Temperatursteigerung von ca. 50° statthat, wird mit konz. wss. Ammoniaklsg. (D. 0,880) gefüllt. Auf die Wasserstoffelektrode bezogen, erhalten die Vff. folgende EMK.:

Cd | $Cd(NO_3)_2 4H_2O$ gesättigt	NH_4OH	KCl $^1/_{10}$-n.	= 1,041	Volt;
Zn | $Zn(NO_3)_2 6H_2O$ $^1/_{10}$-n.	NH_4OH	KCl $^1/_{10}$-n.	= 1,403	„
Hg | HgJ_2 $^1/_{10}$-n.	NH_4OH	KCl $^1/_{10}$-n.	= +0,164	„

Unter der Annahme, daß die EMK. des Halbelements Cd | $Cd(NO_3)_2 4H_2O$ gesättigt 1,048 Volt ist, werden die verschiedenen Einzelpotentiale berechnet und mit den elektrolytischen Potentialen für 1-n. Ionenkonzentrationen in wss. Lsg. verglichen. Die Ordnung der Potentialserien ist in beiden Lösungsmitteln die gleiche. Wahrscheinlich bilden die *Metalle K, Na, Ca und Mg mit NH_3-Lsgg. ihrer Salze* keine wirklich umkehrbaren Elektroden. Die Potentiale in NH_3 sind durchweg höher als in W. Der Grund kann in Wärmepotentialen und in relativ kleinen Ionenkonzentrationen im NH_3 liegen. Eine definitive Deutung der Zahlen ist daher zurzeit noch nicht möglich. (Elektrochem. Ztschr. 14. 203—6. Januar. 223—28. Februar.) W. A. Roth-Greifswald.

R. Abegg, *Ein Widerspruch gegen die Theorie der heterogenen Dissoziationsgleichgewichte?* Die DD. von *Salmiak*-Dampf entspricht unter gewöhnlichen Bedingungen beim Kp. nahezu völliger Dissoziation in NH_3 u. HCl. Es ist also die Gleichgewichtskonzentration von undissoziiertem *Ammoniumchlorid*-Dampf sehr klein, und das muß dann nach der Theorie der heterogenen Gleichgewichte auch stets, unabhängig von der Ggw. der Dissoziationsprodd. oder anderer Gase, der Fall sein. Es sollten also auch bei absoluter Trockenheit, wo nach Baker NH_4Cl undissoziiert verdampft, sich nur sehr kleine Dampfkonzentrationen einstellen. Daß dies nicht der Fall ist, geht schon aus den Arbeiten Bakers hervor, wird aber auch durch die auf Anregung des Vf. ausgeführten Messungen Johnsons (cf. folgendes Ref.) exakt bewiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 455—56. 21/1.) Breil.

F. M. G. Johnson, *Der Dampfdruck von trockenem Salmiak.* Der Dampfdruck von Salmiak in absolut trockenem Zustand, also das Gleichgewicht:

$$NH_4Cl\ (fest) \rightleftharpoons NH_4Cl\ (undissoz.\ Gas)$$

bei Abwesenheit von NH_3 und HCl, wird auf Anregung Abeggs (cf. vorsteh. Ref.) gemessen. Die Messung geschieht, um Kontakt mit Hg zu vermeiden, mittels des Ladenburg-Lehmannschen Glasmanometers (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 20; C. 1906. I. 886) in einem sinnreich konstruierten App., in welchem die Dämpfe nur mit Glas in Berührung kamen, und der durch überhitztes Platin hindestilliertes P_2O_5 vollständig trocken erhalten wird. Um die absolute Trockenheit zu kontrollieren, werden parallel mit den Dampfdruckbestst. in einer mit dem App. verbundenen und elektrisch abschmelzbaren Dumasschen Birne Bestst. der DD. des verwendeten Salmiakdampfes vorgenommen.

Die DD.-Best. des trockenen Salmiaks zeigt, daß bei 323° 1 Mol. festes NH_4Cl 1,08 Mol. Gas liefert, ergibt also in Übereinstimmung mit den Messungen Bakers praktisch keine Dissoziation. Der Dampfdruck dieses trockenen Salmiaks war: bei 256° 57 mm; bei 284° 156 mm; bei 332° 540 mm. Wie der Vergleich mit den folgenden Messungen gewöhnlichen, lufttrockenen Salmiaks zeigt, ist die Dampfdruckkurve für das absolut trockene und das gewöhnliche *Ammoniumchlorid* identisch: 211° 9 mm; 345,5° 43 mm; 287° 167 mm; 307° 286 mm; 332° 544 mm; 335° 784 mm. Die danach sich thermodynamisch berechnenden Verdampfungswärmen für trockenes, nicht dissoziierendes, und für gewöhnliches, dissoziierendes Ammoniumchlorid sind also dieselben: Salmiak würde also keine oder nur eine

sehr kleine Dissoziationswärme haben. Weitere Messungen sollen Aufklärung bringen. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 457—63. 21/1.) BRILL.

Z. Thullie, *Die Erscheinungen des Diamagnetismus und die Elektronentheorie.* In Anbetracht des Widerspruches der Unterss. von LANGEVIN (Ann. Chim. et Phys. [8] **4**. 70; C. **1905**. I. 1686) mit den Resultaten anderer Forscher, hat Vf. die theoretisch-mathematischen Ableitungen von VOIGT (Ann. der Physik **1902**. 115) mit Berücksichtigung neuer Annahmen wiederholt u. ist in Übereinstimmung mit LANGEVIN zu folgenden Ergebnissen gekommen: 1. die Elektronentheorie gibt die einfachste Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Körper; 2. die von dieser Theorie angenommene, kreisförmige Zentralbewegung der Elektronen um den Massenmittelpunkt des Systems bildet eine Art von AMPÈREschen Molekularströmen; 3. die allgemeine magnetische Körpereigenschaft ist der Diamagnetismus. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 749—67. 24/2. Lemberg. Univ-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Marie Sadzewicz, *Über sogenannte photoelektrische Ermüdung der Metallplatten.* Vorläufige Mitteilung. Vf. studierte die Erscheinungen der photoelektrischen Ermüdung, bestehend in der Abnahme des Photostromes mit der Belichtungsdauer der Kathode durch ultraviolette Strahlen, u. ist zu folgenden Ergebnissen gekommen: Die Ermüdung ist nicht direkt proportional der Belichtungszeit; der Ermüdungsgrad ist unabhängig von der Intensität des ursprünglichen Photostromes, ebenso wie von dem Zustande der Platten u. deren photoelektrischer Sensibilität. Wesentlich für das Zustandekommen dieser Erscheinung ist die Ggw. einer die Platten umgebenden Gasatmosphäre. Sie findet statt sowohl in Sauerstoffatmosphäre, wie auch in Wasserstoff-, Stickstoff- u. Kohlendioxydatmosphäre. In strömenden Gasen ist die Ermüdung bedeutend kleiner als in ruhenden. Die ultravioletten Strahlen bilden den zweiten Faktor. Die photoelektrische Ermüdung scheint also durch die Absorption der Gase durch die Metalloberflächen bedingt zu sein, welche Absorption ihrerseits durch ultraviolette Strahlen befördert wird. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 497—98. 24/2. Lemberg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

W. Scheffer, *Über die mikroskopische Beschaffenheit photographischer Negativtrockenplatten.* (Vgl. S. 3.) In Mikrophotogrammen veranschaulicht Vf. die Wrkg. der Entw. auf lichtempfindliche Ag-Verbb.; das ursprüngliche Korn erscheint in Gestalt und Farbe vollkommen verändert. — Eine Anzahl ganz dünn gegossener Bromsilbergelatineplatten wurde nach gleichmäßiger Belichtung verschieden lange entwickelt. Auf diese Weise lassen sich die ersten überhaupt wahrnehmbaren Anfangsstadien der Entw. sichtbar machen; sie erscheinen als kleine Kügelchen, die durch feine Fäden mit dem ursprünglichen AgBr-Korn verbunden sind. Diese Gebilde entstehen wahrscheinlich, indem bei der Belichtung Partikelchen des Korns weggeschleudert werden, die dann die Gelatine durchdringen, einen Schußkanal bildend. Fixiert man die Negativplatte primär und entwickelt dann physikalisch, so sind zunächst nur die Keime vorhanden; bei längerer Entw. bildet sich um diese herum ein großes, schwarzes Korn. Das Material hierzu stammt von den keimlos gebliebenen Körnern (Nährkörner), die sich im Entwickler lösen, um sich auf den Ausgangskörnern niederzuschlagen. — Eine weitere Versuchsreihe zeigt den Einfluß der Belichtung unter sonst gleichen Bedingungen. Bei Unterbelichtung entstehen zu wenig Keime; bei Überbelichtung werden zu viele Körner in den Zustand des Ausgangskornes versetzt, so daß Mangel an Nährkörnern eintritt. — Ein zu dünner Entwickler ist nicht imstande, die Lag. aller Lösungskörner zu bewirken. — Sehr dünne Schnitte der Gelatineschicht zeigen die topographische

Anordnung des Korns. Das entwickelte Korn wächst mit der Dauer der Entw.; der Entwickler diffundiert allmählich in die Tiefe der Schicht. — Weitere Schnitte veranschaulichen die Wrkg. des Verstärkens u. Abschwächens. Durch Verstärkung kommen keine neuen Körner zustande, sondern die vorhandenen werden in bezug auf ihre M. vergrößert, was zur Folge hat, daß stärker belichtete Stellen unverhältnismäßig lichtundurchlässiger werden. — Die beiden Abschwächer, Blutlaugensalz und Ammoniumpersulfat, zeigen in ihrer Wrkg. einen deutlichen Unterschied; ersterer dringt nur bis zu einer gewissen Tiefe der Schicht, während letzterer in der ganzen Schicht gleichmäßig lösend auf die entwickelten Körner wirkt (Vermehren, bezw. Vermindern der Gegensätze). Setzt man dem Ammoniumpersulfat Rhodansalze zu, so verhält es sich genau wie Blutlaugensalz. — Auf andere Weise noch läßt sich eine Verkleinerung der Gegensätze des Negativs erreichen, wenn man das entwickelte Korn, etwa durch HCl und Dichromat, wieder ausbleicht und von neuem nach Belieben entwickelt; dieses Verf. ist in gewissem Sinne der Abschwächung durch Ammoniumpersulfat überlegen. (Chem.-Ztg. **31**. 1203—6. [4/12. 1907.] Vortrag in der Sektion f. Physik d. Vers. deutscher Naturf. u. Ärzte. Dresden.)
JOST.

J. D. Van der Waals jr., *Über die Frage der Wellenlänge von Röntgenstrahlen.* Aus den Verss. von HAGA u. WIND (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 435) läßt sich berechnen, daß die Röntgenstrahlen eine Wellenlänge von $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm haben, während WIEN diese Wellenlänge zu $2{,}3 \cdot 10^{-10}$ cm angegeben hat (Ann. der Physik [4] **18**. 991; C. **1906**. I. 430). Die letztere Rechnung faßt auf der Annahme, daß die Kathodenpartikelchen ihre große Geschwindigkeit durch eine einfache, geradlinig wirkende Hemmung an der Antikathode verlieren. Ist dies nicht der Fall, sondern kommt z. B. das Partikelchen erst nach einer Reihe von Schwingungen um die Gleichgewichtslage zum Stillstand, so wird die WIENsche Rechnung unrichtig. Das letzte ist wahrscheinlich der Fall, da sonst die Röntgenstrahlen vollständig polarisierbar sein müßten. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 91—93.)
SACKUR.

C. H. Wind, *Eine Hypothese über den Ursprung der Röntgenstrahlen.* WIEN hat (vgl. vorsteh. Ref.) die Wellenlänge der Röntgenstrahlen unter der Annahme berechnet, daß die Elektronen beim Auftreten auf die Antikathode in ihrer Bewegung vollständig gehemmt werden. Man kann jedoch auch annehmen, daß sie zum Teil durch die Atome der Antikathode hindurchgehen, u. daß diese getroffenen materiellen Atome dann die Ausgangspunkte der Ätherwellen sind, die wir als Röntgenstrahlen wahrnehmen. Ist a der Durchmesser eines Atoms, v die Geschwindigkeit des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit, so ist die Dauer einer solchen Ätherwelle $= c \cdot \frac{a}{v}$, d. h. $= 3 \cdot 10^{-8}$, wenn $a = 10^{-8}$ gesetzt wird. Man hat dann ein Mittel, aus der experimentell bestimmbaren Wellenlänge den Durchmesser eines Atoms zu berechnen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 94—99.)
SACKUR.

W. Wien, *Über eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus dem Planckschen Energieelement.* Der von Vf. früher (vgl. vorstehendes Ref.) berechnete Wert für die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen führte zu der Ansicht, daß die Sekundärstrahlen ihre Energie nicht den auftreffenden Röntgenstrahlen verdanken, sondern der inneren Energie des Atoms, aus dem sie losgelöst werden. Dieses Resultat wurde seinerzeit durch die Verss. von BUMSTEAD gestützt (Philos. Magazine [6] **11**. 292; C. **1906**. I. 811), die jedoch ihrerseits durch ANGERER (S. 198) nicht bestätigt werden konnten. Daher gelangt der Vf. jetzt zu einer anderen Auffassung

der Entstehung der sekundären Kathodenstrahlen, die sich als einfache Erweiterung der PLANCKschen Strahlungstheorie auf Röntgenstrahlen ergibt. Es folgt, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen nur von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängt und unabhängig von dem Material ist, das sie aussendet. Dieses Resultat wurde experimentell bestätigt, allerdings ist den Sekundärstrahlen noch ein nicht unerheblicher Betrag einer langsamen Strahlung beigemischt. Für die Wellenlänge der Röntgenstrahlen berechnet sich der Wert $6{,}75 \cdot 10^{-9}$ cm. (Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen **1907**. 598—601. [23/11.* 1907.] Würzburg.) SACKUR.

Erich Regener, *Über die Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und die Größe des elektrischen Elementarquantums.* (Vorläufige Mitteilung.) Cf. S. 918. Man kann die Zahl der in der Zeiteinheit auf dem SIDOTschen Blendenschirm aufblitzenden Lichtpünktchen bestimmen, um zu sehen, ob sie der Zahl der α-Teilchen entsprechen. Das ist nach den vorläufigen Verss. der Fall. Von einem Poloniumpräparat wird ein kleiner Teil ausgeblendet, die SIDOTsche Blende befindet sich auf einem Objektträger, der sich in variabler Entfernung von dem Poloniumpräparat befindet. Der Objektträger wird durch ein schwach vergrößerndes Mikroskop mit verschiedenen Blenden betrachtet (nachdem das Auge völlig ausgeruht ist) und die Zahl der Lichtpünktchen während einiger Minuten von der Rückseite her gezählt (mit Morseapparat u. Stoppuhr). Der Sättigungsstrom des Präparates wird bestimmt. Nach RUTHERFORD ist die Anzahl der von einem α-Teilchen erzeugten Ionenpaare, wenn ein α-Teilchen zwei Elementarquanten transportiert, 188000. Die Zahl der α-Teilchen, die dem Sättigungsstrom des Präparates (i) entspricht, ist unter derselben Annahme: $Z = \frac{i}{188000\,e}$, wo e das elektrische Elementarquantum bedeutet. Ist $e = 3{\cdot}4 \times 10^{-10}$, so wird $Z = 2200$, während sich aus der optischen Messung ca. 1800 ergibt. Also ist der Nachweis erbracht, daß die Zahl der auf einem geeigneten Zinksulfidschirm beobachteten Lichtblitze nur wenig von der Zahl der auftreffenden α-Teilchen abweicht.

Der Vf. weist mit derselben Methode nach, daß sich die Zahl der α-Teilchen beim Durchgang durch Metallfolie nicht ändert. — Man kann aus den Verss. des Vfs. je nach den gemachten Annahmen auch das Elementarquantum berechnen und würde, je nach der Annahme der Ladung des α-Teilchens, 4 oder 8×10^{-10} elektrostatische Einheiten finden. Mit den neuen Saitengalvanometern kann man die α-Teilchen wahrscheinlich elektrisch zählen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 78—83. 15/2. [7/2.*] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ladislaus Natanson, *Beitrag zur elektromagnetischen Theorie der Extinktion und Dispersion in gasförmigen Stoffen.* Es werden auf Grundlage der Elektronentheorie und der MAXWELL-LORENTZschen Fundamentalgleichungen Gleichungen für die Dispersion eines homogenen Körpers abgeleitet, die allgemein gültig sind. Bezüglich dieser komplizierten Gleichungen und der mathematischen Ableitung muß hier auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Sie sind analog den schon früher von DRUDE, von PLANCK und von LORENTZ abgeleiteten und vereinfachen sich wesentlich, wenn man außer der (darin implizite enthaltenen) Annahme, daß die zu einem Molekül gehörigen Elektronen nicht gegenseitig aufeinander einwirken, auch noch die weitere Annahme macht, daß eine Substanz vorliegt, die nur eine Art von Elektronen enthält, und daß nur jener Teil des Spektrums derselben betrachtet wird, der von den Absorptionsstreifen der Substanz weit entfernt ist. Es wird dann, wenn λ die Wellenlängen und ν die Brechungsindices bedeuten,

$$(D - \Delta / \lambda^2)(\nu - 1) = {}^2/_3,$$

worin die Konstanten D u. Δ berechenbar sind, wenn 2 Brechungsindices bekannt sind. Mit Hilfe der Konstanten läßt sich dann die DE. L der betreffenden Substanz berechnen aus: $(L-1)(D-1) = 3$.

Nimmt man an, daß die Zahl der „*Dispersionselektronen*“ in einem Molekül s ist, so muß ferner nach diesen Gleichungen $s \cdot \Delta$ für alle Substanzen denselben Wert haben. Ist nun (wie schon DRUDE zum Teil angenommen hat) die Zahl s der Dispersionselektronen in einem Molekül gleich der Gesamtzahl v der *Valenz*einheiten oder „Bindungen“, so muß $v \cdot \Delta$ eine allgemein gültige Konstante sein. Das ist in der Tat für die folgenden Gase annähernd der Fall, wenn für v die im folgenden gegebenen Werte angenommen werden: *Wasserstoff*. Die besten vorliegenden Werte für v stimmen sehr gut mit den obigen Gleichungen überein, wenn im Mittel D 11043, Δ 7,36 gesetzt wird. $v\Delta$ ist für $v = 2$ im Mittel 15,89. — *Sauerstoff*. D 5633, Δ 3,76, für $v = 4$ wird im Mittel aus allen vorliegenden Zahlen $v\Delta$ 15,25. — *Kohlenoxyd*. D 4594, Δ 3,67, für $v = 4$ wird $v\Delta$ 14,75. — *Kohlensäure*. D 3394,3, Δ 2,15, für $v = 8$ wird $v\Delta$ 17,00. — *Schwefelkohlenstoff*. Δ 2,22, für $v = 8$ wird $v\Delta$ 17,76. — *Ammoniak*. Δ 2,97, für $v = 6$ wird $v\Delta$ 17,82. — *Schwefeldioxyd*. Δ 2,15, für $v = 8$ wird $v\Delta$ 16,80.

Es ist somit $v\Delta$ tatsächlich für die angeführten Gase hinreichend konstant, u. zwar im Mittel 16,3. Auch *Zink* ordnet sich mit $v = 2$ gut ein, wenn man annimmt, daß bei CUTHBERTSONs Messungen der Brechungsindices das gasförmige Zink 2-atomig war. — Es scheint somit, daß tatsächlich die Zahl der *Dispersionselektronen* gleich oder proportional ist der Zahl der Valenzeinheiten. Von den Gasen, für die Messungen vorliegen, versagen nur Stickstoff, Stickoxydul und Cyan vollständig, indem sie zu hohe Werte für $v\Delta$ liefern. Offenbar stellt die obige Regel nur eine grobe Annäherung dar. — Wichtig ist, daß aus $v\Delta = 16{,}3$ sich für das Verhältnis der Ladung zur M. des Elektrons e/m der Wert $1{,}34 \cdot 10^7$ ergeben würde, ganz abweichend von dem allgemeinen angenommenen Wert e/m $1{,}87 \cdot 10^7$. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 321—55; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 316—54. 3/12. 1907.) BRILL.

W. J. H. Moll, *Untersuchung einiger infraroten Spektren*. Der Vf. diskutiert zunächst die Methoden, nach denen man die ultraroten Strahlen messen kann, und entscheidet sich zu seinen eigenen Verss. für die Anwendung der Thermosäule (Eisen-Konstantan) u. eines empfindlichen Panzergalvanometers, dessen Ausschläge automatisch registriert werden. Gemessen werden mittels eines Spektrometers mit Steinsalzprisma die Spektren der Alkalien *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* u. *Caesium*, die im elektrischen Bogen verdampft werden, ferner das Spektrum einer mit einer Steinsalzplatte verschlossenen *Quecksilberlampe* u. einer NERNSTschen Lampe. Aus den bekannten Dispersionsformeln werden die Wellenlängen der einzelnen Strahlen berechnet und zusammen mit den zuhörigen Brechungsindices des Steinsalzes und den Intensitäten tabellarisch mitgeteilt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 100—34.) SACKUR.

J. B. Senderens, *Über das Katalysierungsvermögen der Kieselsäure und Tonerde*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1111; C. **1907**. II. 289.) Die SiO_2 zeigt, je nachdem ob sie in Form von fein pulverisiertem Quarz oder in amorphem, gefälltem Zustande zur Anwendung kommt, den Alkoholen gegenüber ein ganz verschiedenes Katalysierungsvermögen. Diese Verschiedenheit der Wrkg. steht in Zusammenhang mit der Temperatur, auf welche die SiO_2 erhitzt wurde, und der Erhitzungsdauer. Aus Natriumsilicat gefällte, gewaschene und bei gelinder Hitze getrocknete SiO_2 bildet mit den *Alkoholen* bei etwa 280° ausschließlich *Äthylenkohlenwasserstoffe*. Wird diese SiO_2 zuvor eine Stunde bei lebhafter Rotglut geglüht,

so reagiert sie mit A. erst bei 340° und liefert 5,3% H neben Äthylen, wird sie zuvor 6 Stunden auf helle Rotglut erhitzt, so tritt eine Rk. erst bei 390° ein unter B. von Äthylen und 17,1% H. Durchsichtiger, feinpulverisierter Quarz reagiert mit A. erst bei 460° unter B. von Äthylen und 52% H; wird dieser Quarz aber zuvor 6 Stunden auf helle Rotglut erhitzt, so zersetzt er den A. erst bei 480° unter B. von 95,2% H. — Die Tonerde verhält sich in bezug auf ihr Katalysierungsvermögen den Alkoholen gegenüber wie die SiO_2. — Die Ggw. fremder, inaktiver Substanzen, wie NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, verringert zwar die Aktivität des Katalysators, beeinflußt aber die Natur der Reaktionsprodd. nicht, während aktive Substanzen, wie Fe und Feilspäne anderer Metalle mit den Prodd. ihrer eigenen Katalyse das Endresultat modifizieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 125—27. [20/1°.]; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 197—202. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Edmund Knecht, *Drei Vorlesungsversuche. 1. Synthese des Calciumcarbids, resp. des Acetylens.* Ein erbsengroßes Stück metallisches Ca wird auf ein ausgehöhltes Stück Holzkohle gelegt und mit einer kleinen Flamme am Gebläse erhitzt; in wenig Sekunden fängt das Metall Feuer, brennt einen Augenblick mit intensiv orangegelber Flamme und versinkt dann in die Kohle. Im Inneren der Kohle findet man beim Zerschlagen einen harten Klumpen von Calciumcarbid, der mit W. sofort Acetylen entwickelt.

2. *Eine sichtbare Autoxydation.* Bei der Einw. von *Titansesquisulfat* auf *Permanganat* in verd., schwefelsaurer Lsg. ändert sich die Farbe der Permanganatlsg. allmählich von Blaurot zu Scharlach und zeigt beim vorsichtigen Arbeiten schließlich die rein orangegelbe Farbe des Titansuperoxyds. Zusatz eines Überschusses des Reagenses entfärbt die Lsg. (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3324; C. **1905**. II. 1512). Titanisulfat gibt keine Rk. mit Permanganat.

3. *Fällen des Kupfers als Metall durch Titansesquisulfat.* Fügt man zu einem mit dest. W. gefüllten 1—2 l fassenden Glascylinder ca. 1 ccm einer 10%ig. Kupfersulfatlsg., dann ca. 5 ccm der käuflichen Titansesquisulfatlsg. und rührt gut um, so beginnt nach einigen Minuten die Ausscheidung des sehr fein verteilten metallischen Cu, das im auffallenden Licht die charakteristische Farbe des reinen Metalles zeigt, im durchgehenden Lichte dagegen blau erscheint. Die Rk. ist noch sichtbar bei Ggw. von 1 Teil Cu in 1000000 Tln. der Lsg.; die in verd. Lsgg. langsam eintretende Fällung vollzieht sich in konz. (z. B. 1 g Kupfersulfat auf 1 l) fast sofort; die Fl. wird undurchsichtig und sieht fast aus wie festes Cu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 498—99. 22/2. [18/1.] Manchester. Municipal School of Technology.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

G. Baume, *Experimentaluntersuchungen über die Gase Schwefeldioxyd, Methyläther und Methylchlorid.* I. In der Absicht, die At.-Geww. von H, C, Cl zu berechnen, studierte Vf. zunächst die Dichte, die kritischen Konstanten und die Zusammendrückbarkeit von $(CH_3)_2O$ u. CH_3Cl. Zur Ausarbeitung der Methoden, die sehr eingehend beschrieben werden, untersuchte Vf. auch SO_2. Da der Wert der an den Messungen anzubringenden Korrektionen (Kontraktion der Gefäße durch den Luftdruck, Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum) schneller wächst als die Menge der angewendeten Substanz, u. da die Genauigkeit der Best. der Korrektionen nicht sehr groß ist, empfiehlt es sich, möglichst wenig Substanz zu verwenden. Vf. zeigt, daß es möglich ist, die D. nach der „Ballonmethode" auch mit weniger als $^1/_2$ l auf $^1/_{10000}$ zu bestimmen. Nach der chemischen Reinigung wurden alle Gase noch mehrfach fraktioniert. Statt leer wurden die Ballons mit

dem betreffenden Gase unter bekanntem (gemessen nach MAC LEOD) verminderten Druck gewogen. *Dichte* (Gewicht des „Normalliters" bei 0° 760 mm unter 45° Breite am Meeresspiegel) *von Schwefeldioxyd* 2,9266, *Methyläther* 2,1096, *Methylchlorid* 2,3045. Durch Best. der D. bei kleineren Drucken als 1 Atmosphäre erhielt Vf. die Kurve der Koeffizienten der *Zusammendrückbarkeit* dieser Gase bei 0°, entsprechend den Gleichungen für SO_2 $y = -0{,}02381\ L/L_0 + 1{,}02381$, $(CH_3)_2O$ $y = -0{,}02656\ L/L_0 + 1{,}02656$, CH_3Cl $y = -0{,}02215\ L/L_0 + 1{,}02215$ (L_0 = Normalliter). Daraus berechnet sich A^1_0 (Kompressibilitätskoeffizient zwischen den Drucken 0 u. 1 Atmosphäre) für SO_2 zu 0,0238, $(CH_3)_2O$ zu 0,02656, CH_3Cl zu 0,02215. Kritische Konstanten für CH_3Cl $T_0 = 416{,}3°$ absolut u. $p_0 = 65{,}85$ Atmosphären.

II. Die erhaltenen Resultate verwendet Vf. weiter zu einer Kontrolle der verschiedenen Methoden zur genauen *Berechnung der Molekulargewichte der Gase aus ihren Dichten*. Die Gleichungen von LEDUC für das *Gesetz der Molekularvolumina* erlauben die D. mit einer Genauigkeit von ca. 0,001—0,003 (die Abweichungen liegen immer in derselben Richtung) zu berechnen. Die Formeln sind um so genauer, je mehr das Verhältnis $T_0 : 4p_0$ sich der Eins nähert. — Die *Methode der Grenzdichten* führt zu sehr ähnlichen Resultaten wie die gravimetrischen Verf.; die Mol.-Geww. sind für SO_2 u. $(CH_3)_2O$ eher etwas niedriger, für CH_3Cl eher etwas höher. — Auch die *Reduktion der kritischen Elemente* führt zu kleineren Werten als die chemischen Methoden; die Abweichungen sind ein wenig größer als nach der Methode der Grenzdichte und im allgemeinen um so kleiner, je mehr das Verhältnis $T_0 : p_0$ sich 1 nähert. (Journ. de Chim. physique **6**. 1—91. 15/2. 1908. [Juli 1907.] Genf. Phys.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

Max Bodenstein, *Notiz über die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht*. Die bekannten Verss. des Vfs. (Ztschr. f. physik. Ch. **22**. 23; C. **1897**. I. 491) hatten gezeigt, daß der Zerfall von HJ beim Erwärmen im Dunkeln als Rk. zweiter Ordnung, beim Bestrahlen mit Sonnenlicht aber als Rk. erster Ordnung vor sich geht. Es war dagegen der Einwand möglich, daß durch Absorption des wirksamen Lichts schon nach Durchstrahlung geringer Schichtdicken die Ordnung der Rk. scheinbar stark heruntergesetzt wird, wie dies seither bei anderen photochemischen Rkk. beobachtet wurde. Um diesen Einwand zu prüfen, vergleicht Vf. den Zerfall von HJ in Glasröhrchen (von 2 cm Dicke), die von Luft umgeben waren, mit dem Zerfall in Glasröhrchen gleicher Form und Größe, die von einer 2 cm dicken Schicht von HJ-Gas umgeben waren. Die Resultate in beiden Fällen sind nahezu identisch. Es tritt also innerhalb der verwendeten Schichtdicken keine wesentliche Absorption des wirksamen Lichts ein, und der Unterschied zwischen der Rk. im Dunkeln und der im Licht ist ein tatsächlicher. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 447—48. 21/1. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.) BRILL.

Woltereck, *Über die Synthese des Ammoniaks*. Im Anschluß an die Mitteilungen von BRUNEL u. WOOG (S. 209) berichtet Vf. über die Ergebnisse seiner eigenen Verss. Vgl. hierzu die franz. Patente Nr. 328415 und 332591. Leitet man ein trockenes Gemisch von 1 Vol. N und 3 Vol. H bei 550° über reduziertes Fe, welches in dünner Schicht auf Asbest ausgebreitet ist, so bilden sich geringe Mengen von NH_3. Ersetzt man das Fe durch Fe_2O_3, so nimmt die Menge an NH_3 wohl etwas zu, jedoch hört die Rk. in beiden Fällen nach einer gewissen Zeit auf. Das gleiche Resultat erhält man mit den Oxyden des Ni, Co, Cu, Cd, Ag, Pb, Bi, Cr u. Fe; von diesen Oxyden liefern die drei letzteren die größte Ausbeute an NH_3. Ersetzt man den N durch Luft, so wird die Rk. eine kontinuierliche; am meisten verbessert die Einführung von Wasserdampf in das Gasgemisch das Resultat. —

Leitet man ein Gemisch von 1 Tl. H und 78 Tln. Luft, die bei 80° mit Wasserdampf gesättigt worden waren, über ein oxydiertes und vor dem Vers. durch CO wieder reduziertes Eisendrahtnetz, so erhält man bei 300—350° die günstigsten Resultate, nämlich aus 100 l Luft in $4^1/_2$ Stunden 204 mg NH_3.

Das stets vor dem Vers. wieder zu reduzierende Fe wird besser durch Koks oder Holzkohle ersetzt. 80 g Koks lieferten bei der Verbrennung durch 868 l bei 80° mit Wasserdampf gesättigter Luft innerhalb 47 Stunden — Temperatur 400° — 337 mg NH_3. Bessere Resultate lieferte *Torf;* 441,2 g ergaben 11 g NH_3. Kleine Mengen von NH_3 entstanden auch bei Verwendung von (N-freier) Zuckerkohle, wenn die Temperatur 700° nicht überstieg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 124—25. [20/1.*].) DÜSTERBEHN.

William G. Llewellyn, *Die Wirkung des Erhitzens von gelbem Phosphor im Ammoniakstrom.* Durch Dest. von gelbem *Phosphor* im NH_3-Strom wurde weißer Phosphor erhalten. (Chem. News **96**. 296—97. 20/12. 1907. London. The Polytechnic.) HENLE.

Alfred Stock, *Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.* 2. Mitteilung. *Über das Phosphorpentasulfid* (mit **W. Scharfenberg**). (1. Mitteilung: STOCK, THIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2719; C. **1905**. II. 1408.) Mit dem App., Fig. 29, konnten die Vff. größere Mengen P_2S_5 destillieren. Rundkolben *A* (500 ccm Inhalt) trägt eingeschliffen Glasrohr *B*, dessen seitliches Ansatzrohr zur Quecksilberluftpumpe führt. Auf *B* ist die eine Beobachtung des Becherinnern ermöglichende planparallele Glasplatte *C* aufgekittet, in welche zwei der Stromzuführung dienende Glasröhren *DD* luftdicht eingesetzt werden. An ihren unteren Enden sind Platindrahtbügel eingeschmolzen, in welche die Elektroden des Becherchens *E* eingehängt werden. Die Röhren *DD* sind mit Hg gefüllt, in welches die stromleitenden Drähte eingetaucht werden können. Becherchen *E* ist doppelwandig wie ein WEINHOLDsches Gefäß, trägt am oberen Rande gegenüber 2 Röhren angeschmolzen, durch deren geschlossene Enden je ein 0,7 mm starker Platindraht hindurchgeht; unten ragen die Drähte in den gewölbten Teil des Mantelraumes hinein, oben sind sie an hakenförmig gebogene, schmale Platinbleche angelötet. Das Becherchen läuft unten in ein Glasrohr aus, durch welches der Zwischenraum zwischen den Wänden mit feinkörniger Kryptolmasse gefüllt wird. Beim Durchleiten des Stromes wird das Becherchen so ganz gleichmäßig erhitzt. Das Glasrohr wird abgeschmolzen, während das Gefäß auf die höchste gebrauchte Temperatur erhitzt wird, da es sonst durch die Luft im Mantelraum zersprengt wird.

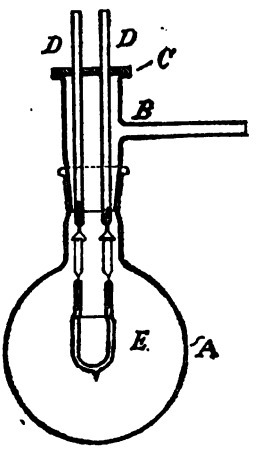


Fig. 29.

Bei diesem gleichmäßigen Erwärmen destilliert P_2S_5 schon bei seinem Schmelzpunkt; bei weitem der Hauptanteil des Destillats besteht jetzt aus unverändertem Pentasulfid vom F. 276°, es wird nur wenig anders schmelzendes (255—280°) Sulfid gebildet. Dampfdichtebestst. nach VICTOR MEYER im App. aus Jenaer Glas, mit HERÄUSschem Platinofen erhitzt, zeigen, daß P_2S_5 unter allen Umständen bei der Dest., bezw. Sublimation zerfällt, wenig, wenn sie bei Atmosphärendruck, mehr, wenn sie in einem hohen Vakuum oder im CO_2-Strom erfolgt. Die meist so segensreiche Vakuumdest. wirkt also hier recht ungünstig. — Das niedrig schmelzende

Sulfid von STOCK und THIEL dürfte ein durch Überhitzung der P_2S_5-Dämpfe entstandenes Gemisch gewesen sein. Es lassen sich auch künstliche Sulfidgemische herstellen, welche in ihrer Zus. dem P_2S_5 nahekommen, in ihren Eigenschaften aber stark von ihm abweichen. — Die Methode der *Darst. von P_2S_5* durch Erhitzen einer CS_2-Lsg. von 2P und 5S bei Ggw. von etwas Jod, ergibt kein reines P_2S_5; auch das KEKULÉsche Verf. (Schmelzen von rotem P + S; LIEBIGs Ann. **90**. 309) gibt nur reines Sulfid, wenn man einen Überschuß von 10% S über 2P : 5S anwendet. Man erhitzt die Mischung im langsamen CO_2-Strom bis zum Eintreten der Rk. und setzt den Rest in kleinen Portionen ohne weitere Wärmezufuhr zu; die Reaktionswärme genügt, um die M. im Schmelzen zu erhalten. Nach dem Abkühlen extrahiert man mit sd. CS_2. Das käufliche P_2S_5 ist nicht einheitlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 558—64. 22/2. [1/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Alfred Stock und **Franz Wrede**, *Die Bildungswärme des Antimonwasserstoffs.* Nach BERTHELOT u. PETIT (Ann. Chim. et Phys. [6] **17**. 77; C. **89**. I. 532; II. 734 u. BERTHELOT, Thermochimie **1897**. II. 75) beträgt die Bildungswärme des Antimonwasserstoffs —86,8 Cal. Die Vff. benutzten die Eigenschaft des Gases, daß es unter der Einw. eines elektrischen Funkens mit schwacher Explosion quantitativ in die Elemente zerfällt, um die Entstehungswärme desselben aus festem Sb + H zu erhalten. Sie maßen die bei der Explosion freiwerdende Wärmemenge und änderten ihr Vorzeichen. Die Explosion führten sie in einem im Original beschriebenen und abgebildeten App. aus und erhielten als Mittelwert 278,1 cal. für 1 g und 34,27 Cal. = 143,4 Joule für 1 g-Mol. (123,23 g) bei konstantem Volumen u. 33,98 Cal. = 142,2 Joule bei konstantem Druck. Der Fehler dürfte kleiner als 1% sein. Das um +52,8 Cal. abweichende Resultat von BERTHELOT und PETIT ist falsch. — Der von den Vff. gefundene Wert paßt nicht mehr in die Reihe der Bildungswärmen, welche bis jetzt für die H-Verbb. der Stickstoffgruppe angenommen wurde. Neubestst. für Arsen- u. Phosphorwasserstoff dürften wohl auch für diese veränderte Werte ergeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 540—43. 22/2. [30/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Hugo Erdmann, *Über das gelbe Arsen; Bemerkungen zu einer Veröffentlichung des Herrn G. Linck.* (S. 708, vergl. auch STOCK, S. 794.) Die Ausstellungen LINCKs geben ein falsches Bild u. sind nicht berechtigt. Es ist vom Vf. u. seinen Mitarbeitern festgestellt, daß reguläres gelbes Arsen, As_4 (D. 2,03; nichtleitend), sich zunächst in krystallisiertes graues Arsen, wohl As_2 (D. 4,64; nichtleitend), dann in metallisches Arsen, As_1 (D. 5,72; elektrisch leitend) unter starker Volumenkontraktion umwandelt. Die Genauigkeit der Resultate befriedigt auch den Vf. noch nicht, doch hält er für sicher, daß As_4 ein ganz auffallend leichter Körper ist. Eine ausführlichere Mitteilung der Resultate soll später erfolgen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 521—23. 22/2. [12/2.] Berlin. Anorgan.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) GROSCHUFF.

E. Rengade, *Über die Lösungswärme der Alkalimetalle und über die Bildungswärme ihrer Oxyde.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 236; C. **1907**. II. 1308). Die Best. der Lösungswärme der Alkalimetalle in W. wurde in einer modifizierten MAHLERschen Bombe (Beschreibung s. u.) ausgeführt. Die Resultate waren bei konstantem Druck folgende: *Natrium* = 44,1, *Kalium* = 46,4, *Rubidium* = 47,45, *Caesium* = 48,45. Die Unterschiede zwischen diesen und den von BEKETOW u. JOANNIS erhaltenen Werten dürften auf die Verschiedenheit der angewandten Bestimmungsmethoden zurückzuführen sein. Diese neuen Bestst. machten eine erneute Berechnung der Bildungswärmen der Oxyde notwendig. Ferner er-

wies sich eine Wiederholung der Best. der Lösungswärme des Rubidium- u. Caesiumoxyds als erforderlich; die früher erhaltenen Werte waren das Mittel aus einer kleinen Anzahl von Bestst., die außerdem mit einer vor mehreren Wochen dargestellten Oxydprobe ausgeführt worden waren. Inzwischen hatte sich nämlich herausgestellt, daß das *Rubidiumoxyd*, wie das Natrium- u. Kaliumoxyd sich am Licht allmählich unter Abspaltung von freiem Metall zers., während das *Caesiumoxyd* unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Die endgültigen Lösungswärmen sind: Na_2O = 56,5, K_2O = 75,0, Rb_2O = 80,0, Cs_2O = 83,2.

Aus diesen beiden Bestimmungsreihen ergeben sich die Oxydationswärmen: $Na_2 + O$ = 100,7, $K_2 + O$ = 86,8, $Rb_2 + O$ = 83,5, $Cs_2 + O$ = 82,7. Das Cs nimmt also in Bezug auf seine thermischen Eigenschaften keine Sonderstellung unter den Alkalimetallen ein, wie dies früher auf Grund der BEKETOWschen Werte den Anschein hatte. Die zu den ersteren Bestst. verwendete *calorimetrische Bombe* war in folgender Weise abgeändert worden. An Stelle der üblichen Einrichtung zur elektrischen Entzündung besitzt der Deckel eine Stopfbüchse, durch die ein Stahlschaft hindurchgeht, der unten in eine zum Zerdrücken des das Alkalimetall enthaltenden, evakuierten Röhrchens dienende Scheibe endigt. Dieses Röhrchen wird durch einen dünnen Metalldraht auf dem Boden der Bombe auf einer kleinen Stahlscheibe, welche als Ambos dient, festgehalten. Die 220 ccm fassende Bombe ist bis auf einen evakuierten Raum von etwa 40 ccm mit W. gefüllt. Die Schwierigkeit, die innere Fl. in Bewegung zu bringen, ist wie folgt überwunden worden. Die Bombe ruht nicht auf dem Boden des Calorimeters, sondern ist mit Hilfe einer Schnur und eines Holzlineals, welches durch einen Pflock mit dem oberen Ende des Stahlschaftes verbunden ist, an einem Haken aufgehängt. Außerdem befindet sich im Innern der Bombe ein Glasstab in einer um 45° geneigten Lage. Man erteilt der Bombe mit Hilfe des Lineals eine rasche drehende Bewegung, abwechselnd nach links und rechts, wodurch die Fl. gegen die Wandungen der Bombe und den Glasstab geschleudert wird. Nachdem man das Thermometer abgelesen hat, hängt man die Bombe rasch ab, stellt sie auf den Boden des Calorimeters, zerdrückt durch Herunterschieben des Stahlschaftes das Röhrchen im Innern der Bombe, hängt diese wieder auf und setzt sie von neuem in Bewegung. Nach 4—6 Minuten ist das Temperaturmaximum erreicht. Mit 1 Fig. im Text. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 129—31. [20/1.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 188 bis 197. 20/2) DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Über eine neue Anordnung an der calorimetrischen Bombe.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 188—90. 20/2.; siehe vorst. Ref.) DÜSTERBEHN.

R. Wolffenstein u. **E. Peltner**, *Über Bariumpercarbonat* (*Bariumdioxydcarbonat*). Trägt man feingepulvertes BaO_2 in W., durch das ein starker Strom CO_2 geht, ein, so findet nach DUPRET und BALARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **55**. 736 und 738) Rk. statt, nach der Gleichung:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Bei der Wiederholung dieses Vers. fanden Vff., daß sich zunächst allerdings die entsprechende Menge H_2O_2 bildet, die Rk.-Einw. allmählich jedoch abnimmt u. zuletzt aufhört. Es bildet sich nämlich durch die überschüssige CO_2 Bariumdicarbonat in der Lsg., dieses zerfällt weiter in CO_2 und $BaCO_3$, letzteres setzt sich auf das unzers. BaO_2 ab u. hindert so den Zutritt weiterer Mengen CO_2; filtriert man das $BaCO_3$ ab und fügt von neuem BaO_2 zu, so wiederholt sich derselbe Vorgang. — Hält man dagegen nicht die CO_2 im Überschuß zum BaO_2, sondern umgekehrt dieses in so starkem Überschuß zur CO_2, daß das Reaktionsgemisch immer alkal.

reagiert, so wird die CO_2 lebhaft absorbiert, eine Abspaltung von H_2O_2 findet zunächst nicht statt, und es bildet sich nach der Gleichung: $BaO_2 + CO_2 = BaCO_4$ das Bariumdioxydcarbonat. Beim weiteren Einleiten von CO_2 tritt eine Zers. des gebildeten Bariumpercarbonats nach der Gleichung:

$$BaCO_4 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2 + CO_2$$

ein, wobei sich als Zwischenprod. wahrscheinlich Bariumdioxyddicarbonat, $Ba(HCO_4)(HCO_3)$ bildet, das aber sofort weiter zerfällt.

Der Prozeß der *Wasserstoffsuperoxydbildung* durch Einw. von CO_2 auf BaO_2 verläuft also in zwei, zeitlich voneinander entfernten Phasen. Die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes beim Arbeiten nach der Anordnung von DUPREY und der der Vff. ist aus der Tabelle u. den Kurven des Originals zu ersehen. Die Tabellen geben an, in welcher Zeiteinheit, nach Minuten ausgedrückt, sich eine bestimmte Konzentration der Lsg. an H_2O_2, bezogen auf den Verbrauch von $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ pro 1 ccm der Lsg., hergestellt hat. Dasselbe Verhältnis läßt sich aus der Kurve ersehen; bezeichnet hier die Abszisse die Zahl der Minuten, die Ordinate die Konzentration der Lsg., so steigt die Kurve der DUPREYschen Anordnung zuerst vertikal an, verläuft dann aber fast horizontal, während die Kurve der Anordnung der Vff. erst langsam horizontal geht, um dann plötzlich mit einem scharfen Knick vertikal aufzuschnellen.

Übersicht über den Verbleib des aktiven Sauerstoffs.

Nach DUPREY.		Nach Versuchsanordnung der Vff.	
Gehalt der Lsg. an H_2O_2 . .	21,3%	Gehalt der Lsg. an H_2O_2 . .	87,5%
„ des unsers. Restes an H_2O_2	50,1 „	„ des unsers. Restes an H_2O_2	3,6 „
Verlust an H_2O_2	28,6 „	Verlust an H_2O_2	8,9 „

Zur Darst. von reinem Bariumdioxydcarbonat muß man vor allem den zur Rk. nötigen Wasserzusatz in genau bestimmten Mengen nehmen; man verfährt am besten, indem man Bariumdioxydhydrat von ca. 30%ig. Wassergehalt in einem außen mit Eis gekühlten Becherglas oder Stutzen unter Einhaltung der Temperatur zwischen 0—5° langsam mit CO_2 sättigt; zur Analyse wurde das erhaltene Prod mit A. und Ä. gewaschen, der Ä. im Vakuum abgesaugt oder die Substanz direkt nach der Darst. mit anhängender Feuchtigkeit zur Analyse verwogen; Darst. und Analyse mußte an einem Tage erfolgen. — *Bariumdioxydcarbonat*, $BaCO_4$, ist leicht gelblich gefärbt, zers. sich beim Erwärmen oder längeren Stehen an der Luft; durch k. W. findet keine schnelle Zers. statt, dagegen augenblicklich durch SS. unter Abspaltung von H_2O_2; die Verb. ist also ein wahres überkohlensaures Salz, nicht eine Krystallwasserstoffsuperoxydverb.; dafür spricht auch die Art der Darst., da es unwahrscheinlich wäre, daß das BaO_2 erst H_2O_2 abspalten sollte, um es dann wieder augenblicklich in wss. Lsg. zu binden; auch nehmen Lösungsmittel wie A. und Ä. nicht das H_2O_2 aus dem Bariumdioxydcarbonat heraus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 275—80. 8/2. 1908. [25/11.* 1907.] Charlottenburg. Organ. Lab. d. K. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Richard Wolffenstein u. **Erich Peltner**, *Zur Kenntnis überkohlensaurer Salze.* Vff. haben vom *Natriumdioxyd*, Na_2O_2, u. *Natriumtrioxyd*, Na_2O_3, eine fortlaufende Reihe der zugehörigen Percarbonate dargestellt von der Zus. Na_2CO_4, $Na_2C_2O_6$ und Na_2CO_5, $NaHCO_4$. Die Verb. Na_2CO_4 ist die der Soda entsprechende überkohlensaure Verb. und läßt sich in das Anhydrid des zugehörigen Dicarbonats, $Na_2C_2O_6$, überführen, das wohl dem von CONSTAM und v. HANSEN (vgl. Ztschr. f. Elektro-

chem. 3. 137 und 445; C. 96. II. 881) dargestellten $K_2C_2O_6$ entspricht. Während diese überkohlensauren Na-Salze durch Einw. von CO_2 auf Natriumdioxydhydrat gewonnen wurden, erhält man bei Anwendung von Natriumtrioxydhydrat, NaO·OH, die Verbb. Na_2CO_5 und $NaHCO_4$, und zwar letztere in zwei verschiedenen Modifikationen entsprechend zwei verschiedenen Natriumtrioxydhydraten, von denen das eine mit dreiwertigem Na und der Konstitution O : Na·OH, *Natrylhydrat* genannt, früher von TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2297; C. 94. II. 725) durch Einw. von A. auf Natriumperoxyd nach der Gleichung:

$$C_2H_5\cdot OH + O : Na\cdot ONa = C_2H_5\cdot ONa + O : Na\cdot OH,$$

das andere, nämlich NaO·OH, von den Vff. aus Natriumäthylat und H_2O_2 nach der Gleichung $C_2H_5\cdot ONa + HO\cdot OH = C_2H_5\cdot OH + NaO\cdot OH$ erhalten wurde. Die nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln darstellbaren Salze charakterisieren sich als wahre überkohlensaure Verbb., nicht etwa als kohlensaure Salze mit Krystallwasserstoffsuperoxyd, sowohl durch ihre Bildungsweise, die genau der der kohlensauren Salze nachgebildet ist, als auch durch die Analyse und ihr Verhalten. (Vgl. auch den experimentellen Teil.)

Der Vers. von BACH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 29. 373; C. 97. II. 828), das Vorhandensein von *Überkohlensäure* dadurch zu beweisen, daß man sie aus ihren Salzen durch Phosphorsäure in Freiheit setzt, in Ä. aufnimmt u. aus dieser Lsg. durch Fällen mit alkoh. Kali wieder in überkohlensaures K überführt, erwies sich als unbrauchbar; es geht dabei nämlich nicht die Überkohlensäure in den Ä., sondern nur H_2O_2 u. CO_2; ersteres läßt sich in einer Probe des Ä.-Auszuges durch Titration mit $KMnO_4$ direkt bestimmen, letztere durch Verdrängen mittels Luft aus dem Ä.-Auszug und Auffangen in einer Barythydratlsg. Die Barythydratvorlage nimmt keine auf $KMnO_4$ reagierende Substanz auf, andererseits bleibt auch der verwandte Ätherextrakt in seinem Titerwert gegen $KMnO_4$ unverändert; auch konnte durch Fällung des Ätherextraktes mit Natriumäthylat die B. von Natriumperhydrat, NaO·OH (s. obige Gleichung), nachgewiesen werden. Daß bei dem BACHschen Vers. außer CO_2 nur H_2O_2 entsteht, wird noch dadurch bewiesen, daß der ursprüngliche Ätherextrakt schwach erwärmt und das hierbei entweichende Gas in der HEMPELschen Bürette auf seinen Gehalt an O geprüft wurde; es erwies sich aber nur als reine CO_2. Die von BACH behauptete Existenzfähigkeit der freien Überkohlensäure kann also nicht aufrecht erhalten werden.

Die Nomenklatur der erhaltenen Verbb. ist so gewählt, daß die Höhe der Sauerstoffstufe, bezw. der Kohlensäuremenge einfach durch ein Präfix angegeben wird, wodurch die Unterbringung sämtlicher noch möglichen überkohlensauren Salze leicht möglich ist.

Experimenteller Teil. *Natriumdioxydcarbonat*, Na_2CO_4. Da für die Darst. besonders der Wassergehalt des angewandten Hydrats sehr wesentlich ist, u. auch die Temperatur nicht über 0° steigen darf, ist folgendermaßen zu verfahren: In einem außen durch Eis u. Salz gekühlten Stutzen werden 38 g Na_2O_2 (angewandt wurde 92%iges) durch vorsichtiges Zusammenreiben mit 50 g grobgekörntem Eis hydratisiert, dann unter Rühren langsam CO_2 eingeleitet und in dem Maße, wie hierbei W. abgespalten und die Masse feucht wird, noch weitere 38 g Na_2O_2 in Portionen zugefügt; der CO_2-Strom wird unterbrochen, sobald 44 g CO_2 aufgenommen sind. Zur Analyse, die an dem Tag der Darst. stattfinden muß, wurde die Substanz mit A. und Ä. gewaschen, der Ä. im Vakuum abgesaugt, dann in einer Portion der aktive O durch Titration mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ bestimmt, eine zweite im Pt-Schiffchen in einem Bajonettrohr mit vorgelegtem $CaCl_2$-Rohr und Kaliapp. geglüht, wodurch das W. bestimmt u. etwa vorhandene sekundäre CO_2 im Kaliapp.

gebunden wurde; aus dem Glührückstand wurde dann die primäre CO_2 und das vorhandene Natriumoxyd wie gewöhnlich bestimmt. Der Gehalt an W. deutete auf ca. $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Vor der Trocknung im Exsiccator, bei der sehr leicht Zers. eintritt, wird das Prod. erst durch Waschen mit A. und Ä. von anhaftender Feuchtigkeit befreit; trotzdem ist es in einigen Monaten völlig zersetzt. Verss., es umzukrystallisieren, waren erfolglos.

Natriumdioxyddicarbonat, $Na_2C_2O_6$, wird erhalten, wenn man entweder das vorher beschriebene Natriumdioxydcarbonat mit CO_2 weiter sättigt, oder besser, wenn man dem Natriumdioxydhydrat bis zur Gewichtskonstanz CO_2 zuführt. Es gelang nicht, CO_2 bis zur gewünschten Menge in die Substanz zu bringen, noch sie bis zur Vollwertigkeit mit peroxydischem O zu sättigen; einerseits nicht, weil die mit sekundärer CO_2 schon gesättigten Anteile andere nicht völlig gesättigte einschließen, mehr W., das dies verhindern würde, sich aber in das Reaktionsprod. nicht mehr hineinbringen läßt, da dieses wieder O abspaltend auf das zu bildende Percarbonat wirkt, andererseits nicht, weil eben der peroxydische O in dem feuchten Zustand, in dem die Darst. geschehen muß, die Tendenz hat, sich wieder abzuspalten. Die Analysen zeigen, daß nicht die ursprünglich zu vermutende Verb. $NaHCO_3 \cdot NaHCO_4$, sondern das Anhydrid $Na_2C_2O_6$ vorliegt; weiterhin ist nicht die entsprechende Menge W. vorhanden, um den gefundenen aktiven O als Krystallwasserstoffsuperoxyd annehmen zu dürfen; der geringe Wassergehalt, den die Substanz aufweist, rührt von Beimengungen von Na_2CO_4, bezw. $NaHCO_3$ her, Verbb., die teils Konstitutionswasser besitzen, teils starke Neigung zur Hydratbildung zeigen. Das getrocknete Natriumdioxyddicarbonat ist haltbarer als das Carbonat; eine Probe zeigte noch nach $2^1/_2$ Jahren die Hälfte des ursprünglichen Titers.

Natriumtrioxyddicarbonat, $NaHCO_4$ (aus Natrylhydrat, O : Na·OH). Die Darst. von Natriumtrioxydhydrat, Natrylhydrat genannt, geschah nach der Angabe von TAFEL (l. c.); doch wurde das Na_2O_2 fein gepulvert und gesiebt, wodurch größere Teile, die leicht eine Entzündung des A. veranlassen, ausgeschaltet werden; trotzdem ist beim Arbeiten mit größeren Mengen Vorsicht erforderlich. Das wasserfreie Hydrat ist gegen CO_2 vollkommen unempfindlich, andererseits veranlaßt eine Spur Feuchtigkeit Wärmeentw. und dadurch momentane Zers. Es ist also nötig, eine geeignete Hydratisierung vorzunehmen. Das mit A. und Ä. gewaschene und getrocknete Natrylhydrat wird durch vorsichtiges Verreiben mit gekörntem Eis in ein Hydrat mit ca. 26—30% Wassergehalt übergeführt. Dies muß ebenso wie die Zuführung von gasförmiger, bezw. fester CO_2 in einem außen mit Eis und Salz gekühlten Stutzen vorgenommen werden. Wird die obere Temperaturgrenze von 0° nicht scharf eingehalten, oder wird die CO_2 zu schnell eingetragen, so tritt momentane Zers. ein; bisweilen reagierte das Natrylhydrat überhaupt nicht gegen CO_2 und zersetzte sich dann momentan; auch tritt bei der Trocknung des Prod. sehr leicht Zers. ein. Das erst getrocknete Prod. dagegen ist relativ beständig; nach 20 Monaten verlor es nur ca. den dritten Teil seines Titers, und zwar geht die Abspaltung von O stets mit gleichseitigem CO_2-Rückgang vor sich. Aus den Analysenzahlen (vgl. Original) geht hervor, daß in den erhaltenen Prodd. nebeneinander Carbonate und Dicarbonate des Natriumdioxyds und des Natriumtrioxyds vorhanden sind. Der Gehalt der Analysensubstanz an $NaHCO_4$ dürfte, auf wasserfreie Substanz berechnet, zwischen 69,4 und 83,1% liegen.

Natriumtrioxyddicarbonat, $NaHCO_4$ (aus Natriumtrioxydhydrat, Na·OOH). Das von Vff. dargestellte *Natriumtrioxydhydrat* (s. o.) zeigte die Neigung, noch H_2O_2 bis zur Höhe von $^1/_2$ Mol. auf 1 Mol. der Verb. anzulagern. Dies wird verhindert, indem man eine Lsg. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumalkoholat auf eine Lsg. von $^1/_2$ Mol.-Gew. H_2O_2 einwirken läßt; unter diesen Verhältnissen bleibt das $^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumalkoholat im A. gel. zurück und verhindert so die Anlagerung von Krystall-

wasserstoffsuperoxyd an das gebildete Natriumtrioxydhydrat. Daß der im $NaO \cdot OH$ enthaltene peroxydische O nicht in Form von Krystallwasserstoffsuperoxyd vorliegt, geht daraus hervor, daß er nach Behandlung mit CO_2 und Auswaschen mit A. in der Verb. bleibt, während er sich sonst, wie aus einem mit dem krystallwasserstoffsuperoxydhaltigen Prod. angestellten Vers. hervorgeht, so entfernen ließe; auch zeigt die Analyse, daß der Wassergehalt, mit dem das Natriumtrioxydhydrat krystallisiert, geringer ist, als einem Mol. W. entspricht. — Gegen CO_2 verhält sich dieses Natriumtrioxydhydrat anders als das TAFELsche Natrylhydrat. Die Darst. des Dicarbonats geschah in derselben Weise, ist aber leichter als beim Natrylhydrat. Die Zerss. blieben hier ganz aus; ebenso war auch das erhaltene Prod. nicht so empfindlich. Die Analyse des mit A. und Ä. gewaschenen Präparates zeigt, daß ihm wie allen diesen Dicarbonaten eine gewisse Menge sekundärer CO_2 fehlt. Längere Zeit getrocknet, verliert es sein Krystallwasser; der Gehalt an H ist dann auch wieder im Verhältnis zum peroxydischen O zu gering, als daß er die Annahme einer Krystallwasserstoffsuperoxydverb. zuließe. Es liegt also auch hier ein wahres überkohlensaures Salz vor. Der beim längeren Aufbewahren der Substanz eingetretene Verlust an sekundärer CO_2 und an O war in einem Fall direkt molekular, immer aber war der Fortgang des einen mit dem des anderen verknüpft; beide müssen also atomar verbunden sein. — Das hier vorliegende Dicarbonat unterscheidet sich von dem aus dem TAFELschen Natrylhydrat erhaltenen in dem Verhalten gegen Wärme; es gibt zwar z. B. bei kürzerem Erwärmen auf dem Wasserbade einen beträchtlichen Teil von W., CO_2 und aktivem O ab, der Rückstand aber besitzt immer noch einen den Verhältnissen entsprechenden hohen Titer.

Natriumtrioxydcarbonat, Na_2CO_5. Das bei der B. des eben beschriebenen Dicarbonats entstehende Zwischenprod., das Natriumtrioxydcarbonat, erhält man, wenn man frisch hergestelltes Natriumtrioxydhydrat (18,75 g) mit W. (5,2 g) hydratisiert und mit der berechneten Menge CO_2 (6,8 g) vorsichtig versetzt; zuerst wird die M. dann vorübergehend sehr feucht und backt zusammen, nach Aufnahme von ca. $^2/_3$ der berechneten Menge CO_2 aber ist sie wieder staubig trocken; zur Analyse wird das Prod. mit A. und Ä. gewaschen und dieser im Vakuum vertrieben. Die Haltbarkeit dieses Salzes ist wiederum viel geringer wie die des entsprechenden Dicarbonats, was sich auch beim Trocknen und beim längeren Aufbewahren zeigte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 280—97. 8/2. 1908. [24/11.* 1907.] Berlin. Organ. Lab. der K. Techn. Hochschule.) BUSCH.

G. Urbain u. G. Jantsch, *Über einige Verbindungen des Terbiums und Dysprosiums.* Wird Terbiumoxalat oder Terbiumhydroxyd im Muffelofen geglüht, so entsteht *Terbiumperoxyd*, Tb_4O_7; bei Weißglut verliert dieses Peroxyd O, ohne denselben beim Erkalten völlig wieder aufzunehmen. Terbium kann also als Peroxyd bestimmt werden, wenn zu starkes Glühen vermieden wird. — *Terbiumnitrat*, $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, durch Auflösen von Tb_4O_7 in h. HNO_3, Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade u. Umkrystallisieren des Rückstandes aus $HNO_3 + ^1/_3$ Vol. W.; farblose, monokline Nadeln, l. in A., reagiert in wss. Lsg. gegen Lackmus neutral, schm. in seinem Krystallwasser bei 89,3°. — *Terbiumsulfat*, $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 521; C. 1905. II. 1222), entsteht auch beim Fällen einer wss. Lsg. durch A. in Form eines aus dünnen Blättchen bestehenden Krystallpulvers, unl. in A., swl. in W. — *Terbiumchlorid*, $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, durch Auflösen des Peroxyds in h. HCl, farblose, durchscheinende, prismatische, außerordentlich hygroskopische Krystalle, l. in A., reagiert in wss. Lsg. gegen Lackmus neutral.

Das Dysprosium bildet kein Peroxyd; das *Dysprosiumoxyd*, Dy_2O_3, verändert sein Gewicht weder in einer oxydierenden, noch in einer reduzierenden Atmosphäre. Die Dysprosiumsalze sind blaß gelbgrün gefärbt. — *Dysprosiumnitrat*, $Dy(NO_3)_3 \cdot$

$5H_2O$, gewonnen wie das Terbiumnitrat, gleicht in allem dem korrespondierenden Wismutnitrat, verwittert rasch an trockener Luft, l. in A., ll. in W., weniger leicht in HNO_3-haltigem W., reagiert in wss. Lsg. gegen Lackmus neutral, sehm. in seinem Krystallwasser bei 88,6°. — *Dysprosiumsulfat*, $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 598; C. **1907**. I. 10); gleicht dem Terbiumsulfat. — *Dysprosiumchlorid*, $DyCl_3 \cdot 6H_2O$, gleicht dem Terbiumchlorid, ist aber weniger hygroskopisch als dieses. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 127—29. [20/1.*].)

DÜSTERBEHN.

M. Parravano und **A. Pasta**, *Über Chromate*. Die Vff. machen darauf aufmerksam, daß die von BRIGGS (S. 335) beschriebenen Pyridinverbb. bereits früher von ihnen in einer ausführlichen Arbeit (Gaz. chim. ital. **37**. II. 252; C. **1907**. II. 1922) veröffentlicht worden seien. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 240. 15/2. [16/1.] Roma. Inst. chimico d. R. Univ.)

MEUSSER.

Henry Russell Ellis und **William Henry Collier**, *Die Reaktion zwischen Ferrosulfat und Kupfersulfat in Lösung*. In Ggw. von Ferrosulfat bleibt die Blaufärbung einer Kupfersulfatlsg. bei Zusatz von Ammoniak aus; das Eisen wird als ein Gemisch von Ferro- u. Ferrihydroxyd gefällt, während das Kupfer zum größten Teil als Cuprosalz gel. bleibt. Beim Arbeiten mit überschüssigem Cu-Salz wird das Eisen vollständig oxydiert. In neutraler Lsg. reagieren Kupfersulfat u. Ferrosulfat erst beim Kochen, indem das durch Hydrolyse gebildete $Fe(OH)_2$ durch $CuSO_4$ langsam oxydiert wird. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 264. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

Arthur Rosenheim und **Heinrich Loebel**, *Über ein Sulfat des dreiwertigen Urans*. Die Vff. haben versucht, das Urantrichlorid nach den Angaben PELIGOTS darzustellen (LIEBIGS Ann. **43**. 266). Es zeigte sich die Notwendigkeit, das Uran-tetrachlorid im Verbrennungsrohr mit ganz reinem H_2 zu behandeln, wenn der Vers. Erfolg haben soll. Das UCl_3 bestand aus dunkelroten, hygroskopischen Nadeln, gab mit W. die bekannte und mit konz. HCl die noch haltbarere purpurrote Lsg. Die elektrolytische Reduktion in wss. Lsg. führte nicht, dagegen die in stark salzsaurer zum Trichlorid. Als Reduktionsgefäß diente eine Glasflasche mit flachem Boden, einer zentralen größeren Öffnung für eine Tonzelle u. drei kleineren, je eine für Gaszu- und Abführung, und eine für den kathodischen Platindraht, der in Quecksilber tauchte, das die eigentliche Kathode bildete. Anode war ein Kohlenstab in der Tonzelle. Der App. wurde mit einer ca. 15%ig. Lsg. von UO_2 in HCl (D. 1,12) gefüllt. Elektrolysiert wurde mit 1,5—2 Amp. zu Anfang, nachher unter Kühlung mit 0,75—1 Amp. Die Reduktion wurde fortgesetzt, bis eine Probe des Elektrolyten bei Zusatz von HCl purpurrot wurde, was nach 2—3 Stdn. der Fall war. Die Lsgg. oxydieren sich sehr leicht an der Luft und werden dann sehr schwer reduziert, weil, wie sich herausgestellt hat, vorhandene Quecksilberionen negativ katalytisch wirken. Aus der Trichloridlsg. fällt NH_3 ein braunes Hydroxyd, das sich bald grün färbte. Nur durch konz. H_2SO_4 gelang die Umsetzung des Chlorids in Sulfat. Man bringt die gekühlten Lsgg. zusammen und erhält sofort einen aus in der Durchsicht roten Kryställchen bestehenden Nd., der sich unter der Lauge einige Stdn. unverändert hält, sich aber unter anderen Fll. sofort oxydiert. Nach Analysen hätte er die Zus.: $U(SO_4)_3H$. In W. geht das Salz unter H_2-Entw. in den vierwertigen Zustand. Beim Kochen der grünen Lsg. schied sich ein amorphes, basisches Sulfat ab. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 234—39. Berlin N. Wissenschaftlich-chem. Lab.)

MEUSSER.

H. Gaudechon, *Dissociation der Dimercuriammonium- und Ammoniumdoppel-*

chloride durch Wasser. Die Verbb. $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl$ u. $NHg_2Cl \cdot 3NH_4Cl$ verhalten sich in Ggw. von W. bei gewöhnlicher Temperatur wie wirkliche Doppelsalze. Hierdurch wird die von RAMMELSBERG u. PESCI in bezug auf ihre Konstitution aufgestellte Hypothese bestätigt, mit der Einschränkung jedoch, daß das thermochemische Verhalten der Verb. $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl$ insbesondere darauf hindeutet, daß die Vereinigung der beiden Gruppen NH_4Cl u. NHg_2Cl mit einer größeren Energie erfolgt, als man gewöhnlich bei der B. von Doppelsalzen beobachtet. Der letztere Umstand läßt also auf die Ggw. von komplexen Radikalen im Mol. dieser Verb. schließen. Die Zers. der Verb. $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl$ wird übrigens durch eine sehr geringe Konzentration der NH_4Cl-Lsg. begrenzt. — In Ggw. von sd. W. neigt das Radikal NHg_2 zur Abspaltung unter B. der Ausgangsprodd. $NH_2 \cdot HgCl_2$ u. HgO. Diese Zers. ist vom Vf. auch bei der MILLONschen Base beobachtet worden, was die Unbeständigkeit des hypothetischen Radikals NHg_2 unter diesen Bedingungen als eine allgemeine erscheinen läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 177—80. [27/1.*]) DÜSTERBEHN.

Edward Divers, *Mercurohyponitrit.* Polemik gegen RÂY (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1404; C. **1907**. II. 1223). (Proceedings Chem. Soc. **23**. 264—65. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Edward Divers, *Die Zersetzung des Mercuro- und des Silberhyponitrits durch Hitze.* Vf. hält die Deutung der Rkk., welche nach RÂY und GANGULI (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1399; C. **1907**. II. 1223) bei der Zers. des *Mercuro-* und *Silberhyponitrits* durch Hitze eintreten sollen, für falsch und nimmt seinerseits an, daß folgende Gleichungen aufgestellt werden müssen: $(HgON)_2 = 2Hg + 2NO$; $(HgON)_2 = Hg + HgO + N_2O$; $3Hg(ON)_2 = 4Hg + (HgNO_3)_2 + 2N_2$; für das Ag-Salz tritt insofern eine Abweichung ein, als durch die Unbeständigkeit von Ag_2O die zweite Gleichung zur B. freien Sauerstoffs führt: $(AgON)_2 = 2Ag + O + N_2O$, der mit dem NO aus der ersten Gleichung N_2O_3 bildet. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 265—69. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Edward Divers, *Kupfernitrit.* Was RÂY (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1405; C. **1907**. II. 1225) für eine Autoxydation des *Kupfernitrits* hält, ist, da das Salz hydrolysiert ist, nichts anderes als die Oxydation der salpetrigen S. durch Luftsauerstoff. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 269. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Otto Ruff, *Fluoride und Oxyde des fünfwertigen Wismuts.* Gemeinschaftlich bearbeitet mit **Max Knoch** und **Julian Zedner.** (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1217; C. **1907**. II. 963.) Die Vff. studierten die Wirkung wss. Flußsäure auf die sogenannte Wismutsäure und das Kaliumwismutat. Indem sie die Löslichkeit des Wismuttrifluorids in Flußsäure untersuchten u. andererseits Lsgg. der Wismutsäure in HF analysierten, konnten sie das gel. Fluorid als ein solches des fünfwertigen Bi charakterisieren und auf dem von WEINLAND und LAUENSTEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. **20**. 46; C. **99**. I. 823) eingeschlagenen Wege weiterkommen. Die sehr unbeständige farblose Lsg. des letzteren hinterließ beim Eindampfen ein dunkelbraunes Oxydtrifluoridgemisch, setzte man 1 Mol. KF auf 1 At. Bi hinzu, so erhielt man zuletzt ein blasig-festes, gelbes Oxyfluorid der Zus. $Bi_2O_4F_7 \cdot 3KF$ von äußerlich einheitlichem Aussehen, setzt man 3 Mol. KF hinzu, so ergab sich eine bis zum Schluß des Eindampfens farblos bleibende Lsg., aus der sich im Eisschranke farblose Krystalle der Zus. $BiOF_5 \cdot 3KF$ ausschieden, die sich an feuchter Luft sofort gelb färbten und wie das Oxyfluorid zu fast explosionsartiger Zers. neigten

Da das letztere auch aus sehr stark flußsaurer Lsg. erhalten wird, so ist anzunehmen, daß auch das in HF-S. befindliche Bi in der Lsg. nur zum kleinsten Teile als Pentafluorid enthalten ist. Durch diese Beobachtungen war erwiesen, daß die Schlußfolgerungen HUTCHINS und LENHERS, betreffend die Nichtexistenz von Wismuthalogenverbb. mit mehr als dreiwertigem Bi, nicht haltbar sind (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 31; C. **1907**. I. 938). Diesen Erfolg versuchten die Vff. auch zur Aufklärung der Natur der Ausgangsmaterialien zu verwerten und fanden, daß die Lsgg. des Oxyfluorids durch Verdünnen mit W., durch Ausfällen mit sauren oder alkal. Lsgg. gelbe bis rotbraune Ndd. geben, die, alkalifrei, sehr zers. sind, aber bei vorsichtigem Arbeiten bis zu 90% fünfwertiges Bi enthalten. Es ergab sich ferner, daß die Ndd. ein amphoteres, hydratisches Bi-Pentoxyd enthalten, dessen gelbe Alkaliverb., wie dessen saure Lsg. durch W. hydrolytisch gespalten werden. Die Vff. sind der Ansicht, daß auch die auf andere Weise erhältlichen Prodd. (vgl. GUTBIER, Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 162. 298; **49**. 432; **50**. 210; C. **1906**. I. 532. 904; II. 306. 1172) Verbb. des Pentoxyds sind.

Experimentelles. Als Ausgangsmaterial verwendeten die Vff. *„Kaliumbismutat"*, das aus frischgefälltem Wismuthydroxyd mittels Cl_2 in Ggw. von KOH-Lsg. (D. 1,4) bei Siedehitze hergestellt wurde. Sollte die Rohwismutpentoxydpaste möglichst alkalifrei sein, so wurde sie mit W. und 15%ig. HNO_3 bei 0° behandelt, zum Lösen diente 60%ig. Flußsäure, die auf 0° abgekühlt wurde. Die Lsg. erfolgte langsam, und es hinterblieb diejenige Menge BiF_5 ungelöst, die dem Gehalt der Pasten an dreiwertigem Bi entsprach. Die Lsgg. der Oxydpasten enthalten das Bi in fast ausschließlich fünfwertigem Zustand. Sie werden durch H_2O_2 unter Abscheidung von BiF_5 zers. Die Lsgg. sind farblos und sehr leicht zers. schon durch den Einfluß der zur Aufbewahrung dienenden Platingefäße, mit HCl entwickeln sie sofort Cl_2, Mangansalze werden zu Übermangansäure oxydiert. Das fünfwertige Bi hat ein höheres Oxydationspotential als die Übermangansäure, ein niedrigeres als H_2O_2 und Überchromsäure. Der amphotere Charakter des in der Lsg. bestehenden Fluorids zeigt sich an dessen Verhalten gegen W. u. Natronlauge. Beim Eindampfen bei ca. 6—10 mm blieb BiF_5, mit Oxyden vermischt, zurück. Über den Rückstand beim Verdampfen mit 1 und 3 Mol. KF sind oben schon Andeutungen gemacht. Das Wismutoxytrifluorid-Kaliumfluorid, $BiOF_3 \cdot KF$, färbt sich an feuchter Luft rasch gelb. Ein analoges Natriumsalz krystallisiert schlechter. *Wismutpentoxyd* entsteht in, nach den bisherigen Verss., reinster Form aus Alkalibismutat durch nicht allzu langes Auswaschen mit eiskalter, 15%ig. HNO_3 und reinem W. bis zu neutraler Rk. Es ergab dann einen Gehalt von 93,2% Bi^V, nach dem Trocknen war der Gehalt auf 50,5% gesunken. Das feuchte Präparat löst sich in kons. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 schon bei 0°, u. zwar in ersterer unter gleichzeitiger Entw. von O_3, in letzterer ohne diese. Im Verhalten und Aussehen gleicht das Prod. dem Bleioxyd. — *Natriumwismutat*. 30 g alkalihaltige Rohpaste werden durch k., 15%ig. HNO_3 und wiederholtes Dekantieren mit $HNO_3 + H_2O$ von KOH befreit. Das so dargestellte Pentoxyd wird mit 25 ccm k., 60%ig. HF erwärmt, bis es weiß geworden ist. Die Lsg. wird dann schnell auf 0° abgekühlt u. in k., reine, 1%ig. Natronlauge eingetragen, durch einen GOOCHschen Tiegel filtriert, der Nd. mit W. gewaschen, auf Ton von der Mutterlauge befreit. Das Bismutat, das übrigens auch als Kaliumsalz erhältlich ist, enthält bis 98% Bi im fünfwertigen Zustande. Die Rückverwandlung von Wismutpentoxyd in Bismutat ist erwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 220—34. 15/2. 1908. [26/12. 1907.] Danzig. Anorg. und elektroch. Lab. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Lothar Wöhler u. W. Witzmann, *Feste Lösungen bei der Dissoziation von Iridiumoxyden*. *Iridiumdioxyd*, IrO_2, wurde im Quarzrohr mittels eines elektrischen

Widerstandsofens erhitzt, und der sich einstellende Sauerstoffdissoziationsdruck vom Manometer abgelesen. Es ergab sich, daß dieser nicht lediglich von der Temperatur abhängig war, sondern bei konstanter Temperatur um so kleiner wurde, je mehr Sauerstoff dem Präparate bereits entzogen war. So betrug er z. B. bei Beginn des Versuches bei 1040° 330 mm Hg, nach längerem Evakuieren nur noch 272,5 mm. Daraus folgt, daß das durch Sauerstoffabspaltung entstehende Reduktionsprod. eine feste Lsg. variabler Zusammensetzung mit dem Iridiumdioxyd bildet. Schließlich wird jedoch ein unveränderlicher Druck erzielt, nämlich dann, wenn die Mischbarkeit im festen Zustande eine Grenze erreicht, u. zwei gegenseitig gesättigte Lsgg. von Iridium in Dioxyd und Dioxyd in Iridium vorliegen. Daß die Spaltung des Dioxyds tatsächlich bis zum Metall fortschreitet u. nicht beim Sesquioxyd, Ir_2O_3, oder Oxydul, IrO, Halt macht, wurde durch zahlreiche Analysen bewiesen. Diese Verbb. müssen daher, wenn sie überhaupt existenzfähig sind, einen höheren Sauerstoffdissoziationsdruck besitzen als das Dioxyd.

Die exakte Berechnung der Dissoziationswärme aus der Druckkurve nach der VAN'T HOFFschen Gleichung ist nicht möglich, weil die bei den verschiedenen Temperaturen mit dem Gase im Gleichgewicht stehenden festen Phase (die festen Lsgg.) nicht identisch sind. Doch läßt sich näherungsweise die Bildungswärme des IrO_2 zu etwa 50000 cal. angeben.

Die Oxydation des metallischen Iridiums gelingt am besten bei etwa 1070°, doch auch dann nicht vollständig, weil sich ein Teil des Iridiums verflüchtigt. Da diese Zerstäubung in Sauerstoff rascher vor sich geht als bei Abwesenheit dieses Gases, so kann geschlossen werden, daß sich nicht das Metall, sondern ein Oxyd verflüchtigt. Dieses Oxyd ist jedoch keines der bekannten Oxyde, sondern offenbar eine endotherme Verb., weil seine B. durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 97—107. 28/2. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Organische Chemie.

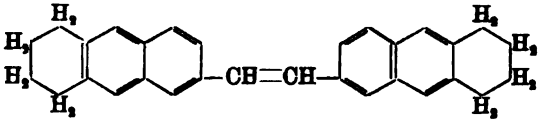
Percy May, *Der Ursprung der Farbe in organischen Verbindungen.* Es werden die bekannten Theorien besprochen, welche sich damit beschäftigen, die Färbung organischer Verbb. zu erklären. (Chem. News **96**. 283—85. 13/12. 295—96. 20/12. 1907.) HENLE.

Milorad Z. Jowitschitsch, *Der rätselhafte Mangel an Kohlenstoff bei den Kondensationsprodukten von Äthylen und Acetylen.* (Vgl. LOSANITSCH, S. 328.) Bei der Analyse der *aus Äthylen* und *aus Acetylen* durch *dunkle elektrische Entladung* gewonnenen *Kondensationsprodukte* beobachtete Vf. stets einen Verlust; bei dem kondensierten Äthylen 6—7, beim Acetylen 22%. — Die Angabe BERTHELOTs, daß diese Kondensationsprodd. begierig O aufnehmen, kann nicht zur Erklärung dienen, da kondensiertes Äthylen an der Luft zwar dickflüssiger wird, dabei aber von seinem C-Gehalte kaum etwas verliert; das Prod. aus Acetylen ändert sich selbst bei wochenlangem Stehen äußerlich gar nicht. Abgesehen von einem etwaigen analytischen Fehler zieht Vf. zur Erklärung die Transformation von Elementen heran. Für die letztere Ansicht scheint ihm die Tatsache zu sprechen, daß beide Kondensationsprodd., besonders das des Acetylens, stark radioaktive Eigenschaften besitzen. Danach wären diese Substanzen Verbb. mit noch einem bekannten oder unbekannten Element, zu dessen B. die Einw. dunkler elektrischer Entladung den Anlaß gegeben hat. (Monatshefte f. Chemie **29**. 1—4. 31/1. 1908. [10/10. 1907.] Belgrad. Lab. d. Bergb.-Akad.) JOST.

Milorad Z. Jowitschitsch, *Über die Kondensationsprodukte von Äthylen und Acetylen mittels der dunklen elektrischen Entladung.* (Vgl. LOSANITSCH, JOWITSCHITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 135; C. **97**. I. 354.) Für die vorliegenden Verss. bediente sich Vf. eines stärkeren Stromes als früher, über 3 Amp. bei ca. 100 Volt. Ein solcher Strom erzeugt im *Synthetisator* (früher Elektrisator genannt) innerhalb 60 Stdn. aus Äthylen, das nach Maßgabe des Verbrauches aus einem Gasometer zugeleitet wird, 3,6 g des früher beschriebenen, dickfl., gelbrötlichen Prod., welches über 200° siedet. — Von dem festen *Kondensationsprod. des Acetylens* entstehen in 30 Stdn. gegen 4 g. Da diese, beim Erhitzen stark verpuffende Substanz so gut wie unl. ist, läßt sich die Molekulargröße nicht ermitteln. Die Best. des Mol.-Gew. des in A. und Ä. ll. *kondensierten Äthylens* ergab mittels der Siedepunkterhöhung 419,7 (SIEGFRIED). Da bei der Rk. keine Polymerisation stattfindet, ist die Formel $C_{30}H_{60}$ (Mol.-Gew. 420) ausgeschlossen. Durch Elementaranalysen zu entscheiden, welche einfachste Formel dem Prod. zukommt, stieß auf unerwartete Schwierigkeiten (vgl. das vorhergehende Ref.). Auf Grund der gefundenen Werte für H kommt als wahrscheinlichste *Formel* $C_{20}H_{34}$ in Betracht.

Mit Br in Ä. bleibt eine braune, zähe M. zurück, die sich in w. A. nicht löst, sondern nur schmilzt und beim Erkalten asphaltähnlich wird. Da dieser Körper kein Br enthält, sondern wahrscheinlich ein Oxydationsprod. ist, so darf man auf eine cyclische Bindung der C-Atome im Molekül schließen; dafür spricht auch, daß mit HNO_3 unter sofortiger Braunfärbung ein ähnliches Prod. wie mit Br entsteht. Beim Erwärmen mit HNO_3 auf 50—60° erfolgt stürmische Rk., und man erhält beim Zusatz von W. eine gelbe, fast unl. Substanz, die beim Trocknen hart und rötlich wird. In h. A. löst sich nur ein Teil, dessen Zus. annähernd der *Formel* $C_7H_{11}O_2N$ entspricht; während die Analyse des in h. A. unl. Teiles auf die *Formel* $C_6H_9O_2N$ hinweist. Die beiden Körper unterscheiden sich nur um eine CH_2-Gruppe, sind somit homologe Verbb.

Für das kondensierte Acetylen hat auf Grund der Analyse die Formel $C_{20}H_{26}$ die größte Wahrscheinlichkeit. Gegen Br ist das hornartige Kondensationsprod. äußerst widerstandsfähig; pulvert man jedoch die Substanz vorher, so tritt momentan erhebliche Wärmeentw. ein. Unter Addition von 2 Atomen Br erhält man die *Verb.* $C_{20}H_{26}Br_2$. Beim Erhitzen der Suspension des Kondensationsprod. in wenig A. oder Ä. mit Br im Wasserbade hinterbleibt schließlich eine Verb., deren Br-Gehalt so ziemlich 3 Br-Atomen entspricht. Während der Rk. tritt HBr auf. — Wird im Rohre mit einem Br-Überschuß 2 Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht, gleichfalls unter Abspaltung von HBr, die *Verb.* $C_{20}H_{24}Br_4$. Das Di- u. Tribromderivat, im Rohr mit Br behandelt, liefern das Tetraderivat. Die Bromkörper ähneln der Muttersubstanz, verpuffen jedoch beim Erhitzen nicht. — Das Verhalten des Kondensationsprod. gegen Br könnte für die nebenstehende Formel sprechen. — Entgegen der Behauptung von THENARD wird der Körper, gepulvert, schon von konz. HNO_3 in der Wärme angegriffen; mit rauchender HNO_3 ist die Einw. bisweilen so stürmisch, daß das Rohr glühend wird. Die von abgeschiedener Kohle abfiltrierte Fl. hinterläßt beim Eindampfen einen sehr zerfließlichen, braunen, in W. sll., N-haltigen Körper. — Erwärmt man gepulvertes Kondensationsprod. mit konz. HNO_3 auf 80—90°, so tritt unter NO-Entw. klare Lsg. ein. Durch W. entsteht ein geringer, gelber Nd.; das Filtrat liefert beim Eindampfen einen gelben Körper, der in A. und W. sll. ist, und für den sich eine Formel $C_{20}H_{28}O_{20}N_8$ berechnet. — Wie bei dem kondensierten Acetylen selbst,



wurde auch bei dessen Br-Derivaten in der Analyse ein Manko von C beobachtet. (Monatshefte f. Chemie 29. 5—14. 31/1. 1908. [10/10. 1907.] Belgrad. Lab. d. Bergbau-Akad.) JOST.

E. Orlow, *Über die Umwandlung von Methylalkohol in Formaldehyd und die Darstellung von Formalin.* (II. und III. Forts. von S. 114.) In der ersten Abhandlung wurden die Resultate der Umwandlung von CH_3OH in CH_2O unter Verwendung von Kupferspänen, in Schamottestückchen fein verteiltem Kupfer, mit Vanadinoxyden getränktem Asbest als Kontaktsubstanz mitgeteilt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit weiteren katalytisch wirkenden Substanzen. 1. Koks mit fein verteiltem Kupfer in seinen Poren. Die Versuchstemperatur betrug 380—420°. Die Menge des CH_3OH, der in CH_2O, CO und CO_2 übergeht, beträgt 55,68% (K_1); in CH_2O verwandeln sich 39,78% (K_2), in CO und CO_2 —15,9% (K_3). Übrigens variiert die Ausbeute, je nach den Versuchsbedingungen, ziemlich stark. Ohne Einw. von Luft ist die Wrkg. dieses Katalysators gering. — 2. Asbest, mit frisch reduziertem Cu durchsetzt, ist ein energischer Katalysator; er wirkt besonders beschleunigend auf das zweite Stadium der Rk.: $CH_3O = CO + H_2$. Die Ausbeute an Formalin ist gering, und deshalb kann diese Kontaktsubstanz zur Darst. von CH_2O nicht dienen. — 3. Asbest mit Cerisulfat und Thoriumoxyd wirkt ähnlich wie der vorige Katalysator. — 4. Molekulares Platin, in Asbest verteilt, ist ein so starker Katalysator, daß man nur bei 95—98° arbeiten kann; dabei wirkt er auch hauptsächlich auf die B. von CO_2 und CO und kann zur Formalindarst. keine Verwendung finden. — 5. Metallisches Platin, in einer Glasröhre auf 330—400° erhitzt, wirkt gut. $K_2 = 41\%$. Unter den Gasen befinden sich größere Mengen von Wasserstoff. — Bei diesen Verss. mit Platin, sowie bei der Mehrzahl der vorhergehenden, verwandte der Vf. zum Vorwärmen des Gemisches von Alkoholdämpfen und Luft eine durch einen Bunsenbrenner geheizte Kupferschlange. Die katalytische Wrkg. dieser Vorrichtung wird eingehend studiert.

Der Prozeß der Oxydation des CH_3OH ist in seiner Gesamtheit ein exothermer. Es können also Bedingungen existieren, unter denen er von selbst verlaufen müßte, nachdem er durch Erwärmen eingeleitet wäre. Es gelang, diese Bedingungen aufzufinden. 89,6—89—25%ig. Methylalkohol wird auf 53,5—55° erhitzt; durch ihn leitet man Luft mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l pro Sek. Die Temperatur des Gasgemenges beträgt 42—43° und der Prozentgehalt des abdestillierenden CH_3OH 100—95,5%. Um diesen beizubehalten, können nur 23,4—26,4% des gesamten A. abdestilliert werden. Die Länge der in einer schwerschmelzenden Glasröhre befindlichen Kontaktsubstanz aus reduziertem Kupfernetz muß 15—10 cm betragen. Die Röhre liegt in einem besonderen Mantel aus Eisen und Asbest und wird zur Einleitung des Prozesses auf etwa 300° erhitzt; während der ganzen Dauer des Prozesses erfolgt dann Selbsterhitzung der Kontaktsubstanz. Die Menge des in CH_2O übergeführten CH_3OH (K_2) beträgt 48,45—49,25 %. Die entweichenden Gase enthalten außer CO_2, O_2 und etwas CO immer bis zu 20% H_2; ihre Menge verhält sich zur Menge der eingeführten Luft, bei normalem Reaktionsgang, wie 1,133 (1,166) : 1. Das Gasgemisch enthält kein Methan, auch keine KW-stoffe, brennt mit nichtleuchtender Flamme u. kann, in einem Behälter gesammelt, als Heizmaterial zur Einleitung der Rk. dienen. — Beträgt die Länge der Kontaktschicht bis zu 20 cm, so sinkt die Ausbeute an CH_2O auf K = 39,7%. Der im Luftstrom abdestillierte CH_3OH darf nicht weniger als 98%ig sein, wenn noch Selbsterhitzung der Kontaktschicht erfolgen soll.

Eine Reihe ähnlicher Verss. wurde mit Platin als Kontaktsubstanz vorgenommen (ohne vorhergehendes Erhitzen des Luft-Alkoholgemenges in der Kupferschlange). Die Resultate waren unbefriedigend. Besser arbeitet ein Kontakt-

gemenge aus Kupfer- und Platinnetz. Hierbei, sowie auch bei der später zu besprechenden Benutzung von Eisenspänen als Katalysator, entsteht neben CO_2, O_2, CO und H_2 ein neues Gas von eigenartigem Geruch, das in W. u. konz. H_2SO_4 wl. ist, auf Jodkaliumlsg. und alkal. Kaliumquecksilberjodid nicht einwirkt u. mit dem H_2 zusammen von Palladiumschwamm und Palladiumasbest absorbiert wird. — Auch der Einfluß des Acetons auf die Oxydation des CH_3OH wird in einer Reihe von Verss. erforscht. Es zeigte sich, daß man im Methylalkohol noch einen Gehalt von 2% Aceton zulassen kann; dabei verläuft aber der Prozeß viel schlechter als mit reinem Material. — Eisenspäne als Kontaktsubstanz lassen sich nicht empfehlen, weil die Ausbeute an CH_2O gering ist, und weil zur Rk. ein fortwährendes Erhitzen notwendig ist. Außerdem kann der sich unter diesen Umständen absetzende Ruß ein großes Hindernis für die technische Durchführung des Prozesses werden.

Auch die Frage der Umkehrbarkeit der Rk.: $CH_2O + H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ hat der Vf. einer experimentellen Prüfung unterzogen und gefunden, daß unter den Bedingungen der beschriebenen katalytischen Umwandlung des CH_3OH in CH_2O umgekehrt aus CH_2O kein CH_3OH entsteht. — Von technischem Wert ist die Entscheidung einer weiteren Frage durch den Vf. Er zeigte, daß es möglich sei, verd. methylalkoholhaltige Lsgg. von CH_2O zu konzentrieren. Jedoch gelang es nicht, sie vollständig vom A. zu befreien. — Auch mit der thermodynamischen Seite des Prozesses hat der Vf. sich erfolgreich beschäftigt. Ungeachtet der Kompliziertheit der Rkk. konnte er zeigen, bei welchen Konzentrationen von CH_3OH u. Sauerstoff die Umwandlung des A. in CH_2O unter Selbstergliihen der Kontaktsubstanz vor sich geht, ohne jegliche äußere Energiezufuhr. — Zum Schluß wird die praktische Seite der Formalingewinnung des CH_3OH diskutiert und das Projekt eines App. an der Hand von Zeichnungen erörtert, der in der Technik Verwendung finden soll. Er besteht aus den folgenden hauptsächlichen Teilen: 1. Ein Mischapp. zur Sättigung der für die Fabrikation notwendigen Luft mit Alkoholdämpfen. — 2. Der Oxydationsapp. zur Umwandlung von CH_3OH in CH_2O. — 3. Ein Kühlapp. und Kondensatoren. — 4. Eine Gasuhr zur Kontrolle der in der Minute entweichenden Gase und eine Vakuumpumpe zum Durchsaugen der für die Rk. notwendigen Luft durch das System. — 5. Ein Gasbehälter, in dem das Gasgemisch angesammelt u. für den Verbrauch aufbewahrt wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1023—44 und 1414—39. 2/2. Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.) LUTZ.

Otto Diels und **Karl Linn**, *Zur Kenntnis des Cholesterins.* (VI. Mitteilung.) (Vergl. S. 811.) Die Verschiedenheit der beiden, von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 884; C. **1906**. I. 1228) dargestellten *Cholestanols* konnte bisher durch die Annahme erklärt werden, daß sie ebenso wie ihre Muttersubstanzen, Cholesterin und Cholestenon, sich von verschiedenen Grundtypen ableiten. Diese Ursache der Verschiedenheit fällt aber fort, nachdem die Vff. (l. c.) gezeigt haben, daß Cholesterin u. Cholestenon im Verhältnis eines Alkohols zu seinem a. Keton stehen. — Stereoisomer können die beiden Cholestenole nicht sein, da die aus ihnen erhaltenen Chloride bei der Reduktion zwei gesättigte KW-stoffe $C_{27}H_{46}$ geben, die nicht identisch sind. — Nach WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2637; C. **1907**. II. 290) beruht die B. des α-Cholestanols aus Cholesterin auf einer Umlagerung, sind also diese beiden Alkohole isomer. Gegen diese Annahme hegen die Vff. Bedenken. Es müßte sich diese Umlagerung ebenso wie mit Na-Amylat auch mit Na-Äthylat bei der Temperatur des sd. Amylalkohols durchführen lassen; dies ist aber nicht der Fall. Die Hypothese von WINDAUS wäre beweisend, wenn es ausgeschlossen wäre, daß eine Lsg. von Na-Amylat in Amylalkohol auf ungesättigte Verbb. Reduktionswirkungen auszuüben vermag. Dies trifft aber nach den bei den

Reduktionen mit Na + Amylalkohol gemachten Beobachtungen nicht zu, nach welchen als Äquivalent für die B. von reichlichen Mengen Isovaleriansäure (vergl. GUERBET, C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1002; C. **99**. I. 1103) erhebliche Quantitäten von H disponibel werden, die eine kräftige Reduktionswirkung ausüben können. Daß fertig gebildetes Na-Amylat als wirksames Reduktionsmittel dienen kann, erweist die von den Vff. ausgeführte Überführung des Cholestenons in α-Cholestanol. — Eine endgültige Lsg. hat die Frage nach der Ursache für die Verschiedenheit der beiden Cholestanole und der sich von ihnen ableitenden Derivate noch nicht erfahren.

Durch Verreiben und nachfolgendes mäßiges Erwärmen von α-Cholestanol mit PCl_5 wird das *α-Cholesterylchlorid*, $C_{27}H_{47}Cl$, erhalten; Blättchen aus sd. A., F. 116°; ll. in Ä., Bzl., PAe., l. in w. Methylalkohol und A., wl. in Eg. — Bei der Reduktion des Chlorids mittels Na + Amylalkohol entsteht das *α-Cholestan*, $C_{27}H_{48}$; Nadeln aus w. Aceton, F. 72°; ll. in Ä., Bzl., PAe., l. in w. A., Methylalkohol und Eg. — Das aus PCl_5 und β-Cholestanol dargestellte *β-Cholesterylchlorid*, $C_{27}H_{47}Cl$, wird aus Ä. durch A. in Nadeln erhalten, sintert bei 80°, schm. bei 92° zu einer trüben Fl., die bei ca. 100° klar wird; ist im allgemeinen etwas löslicher als die α-Verb. — Dieses Chlorid wird durch Na + Amylalkohol zu dem *β-Cholestan*, $C_{27}H_{48}$ reduziert; Krystalle aus h. Essigester; F. 80°; die Löslichkeit ist eine ähnliche, im allgemeinen aber eine geringere als bei der α-Verb. — Mit den bekannten Cholesterinreagenzien geben weder α-, noch β-Cholestan Färbungen. — Beim Erhitzen von Cholesterin mit Na-Alkoholat u. absol. A. im Rohr auf 140° wird dieses unverändert wiedergewonnen; α-Cholestanol wird nicht erhalten. — Gibt man zu einer sd. Lsg. von Na in Amylalkohol eine Lsg. von Cholestenon in dem gleichen Lösungsmittel und kocht dann 7 Stdn., so erhält man *α-Cholestanol*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 544—50. 22/2. [10/2.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Saizew, *Über die Einwirkung von Jodzinkallyl auf Anhydride einbasischer Säuren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1232—39. — C. **1907**. II. 1059.) LUTZ.

R. Kremann, *Über katalytische Esterumsetzung. II.* (I. Mitteil. vgl. Monatshefte f. Chemie **26**. 783; C. **1905**. II. 887.) Veranlaßt durch die Veröffentlichung von STRITAR u. FANTO (Monatshefte f. Chemie **28**. 383; C. **1907**. II. 526), berichtet Vf. über die Fortführung seiner Verss. Die *Ester mehrwertiger*, sowie *höher molekularer, einwertiger Alkohole* setzen sich größtenteils in Ester des als Lösungsmittel dienenden Alkohols um; durch Hydroxylionen, selbst in sehr geringer Konzentration, wird dieser Vorgang stark beschleunigt. Es kommt z. B. zwischen A. u. *Triacetin* einerseits und Glycerin und Äthylacetat andererseits Gleichgewicht zustande. Durch Verss. mit wechselnden Konzentrationen an A., bezw. Triacetin läßt sich als mittlerer Wert der Gleichgewichtskonstante der Rk. 12,7 ermitteln. In Analogie mit der stufenweisen Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole durch NaOH dürfte die Umsetzung über Diacetin u. Monoacetin erfolgen. — Entsprechend der Regel, daß Katalysatoren beide zum Gleichgewicht führende Rkk. in gleichem Sinne beschleunigen, läßt sich zeigen, daß Hydroxylionen auch die B. von Triacetin aus Äthylacetat und Glycerin merklich beschleunigen; bei Anwendung eines großen Glycerinüberschusses werden über 20% des Äthylacetats in Ester des Glycerins verwandelt. Das Gleichgewicht auch von dieser Seite konnte nicht erreicht werden, wahrscheinlich, weil der Katalysator vorzeitig unwirksam wird. — Vf. verwahrt sich dagegen, behauptet zu haben, daß eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen sei. Unter den früher gewählten Bedingungen war der Verseifungsvorgang praktisch zu vernachlässigen gegenüber der Geschwindigkeit der katalytischen Esterumsetzung. In absol. alkoh. Lsg. bleibt selbst bei 60°

die Verseifung noch gering. — Bei verd. A. nimmt der Betrag des verseiften Esters dem Wassergehalte proportional zu. Vf. veranschaulicht dies durch eine Kurve; z. B. sind bei 60° und einer Reaktionsdauer von 1 Minute in absol. A. ca. 3%, in 91%ig. A. 48% Ester verseift.

Zur Best. des Gleichgewichtes des Systems:

$$C_3H_4O_3(CO\cdot CH_3)_3 + 3\,C_2H_5OH \rightleftharpoons C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_2H_5\cdot O\cdot OC\cdot CH_3 \quad (25°)$$

wurden bestimmte Mengen Triacetin mit verschiedenen Mengen absol. A. unter sukzessiver Zugabe von zweimal je 0,1 ccm $^1/_{10}$-n. alkoh. NaOH im Thermostaten bei 25° behandelt. Das NaOH wird in 2 Portionen zugegeben, damit, wenn die erste Menge etwa durch Verseifung unwirksam wurde, die zweite bestimmt die Erreichung des Gleichgewichtszustandes bewirkt. Eine Tabelle gibt einen Überblick über diese Verss. Die einzelnen Werte für die Konstante weichen recht erheblich vom Mittelwert 12,7° ab, eine Folge der nicht exakt durchführbaren Trennung der Ester. — In einer weiteren Tabelle sind die Verss. über die katalytische Beschleunigung der Rk.:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_2H_5O\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow C_3H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_3 + C_2H_5OH$$

durch OH-Ionen bei 25° zusammengestellt. Beim Schütteln von 0,188 g Glycerin mit 0,546 g Äthylacetat unter Zugabe von 0,1 ccm 0,23-n. alkoh. NaOH bilden sich 0,013 g Glycerinester; gibt man nach 1-tägigem Schütteln eine neue Menge Katalysator zu, so steigert sich die Ausbeute auf 0,039 g, während bei sofortiger Zugabe der doppelten Menge NaOH nach 1-tägigem Schütteln 0,036 g erhalten werden, welche Ausbeute sich durch weiteres Hinzufügen einer Portion Katalysator auf 0,044 g vermehrt. Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann man dadurch erzielen, daß man durch Anwendung von Glycerinüberschuß das Gleichgewicht nach der Triacetinbildungsseite verschiebt; hier ist die Glycerinesterausbeute am größten. Gibt man außer einem Glycerinüberschuß nach 1-tägigem Schütteln noch eine zweite Portion NaOH hinzu (Kombination beider begünstigenden Einflüsse), so erhält man die höchste Glycerinesterausbeute von 0,118 g, die fast 20% des angewendeten Äthylacetats ausmacht. Eine gleich günstige Wrkg. steigender Konzentration an Äthylacetat, wie man sie analog der bei Glycerin beobachteten erwarten sollte, ließ sich nicht feststellen, wahrscheinlich, weil die NaOH rascher unwirksam wird. — Verss. über den Einfluß des Wassergehaltes des A. auf die Rk. der katalytischen Esterumsetzung bei 60° sind in einer dritten Tabelle zusammengestellt. Es wurden bei 60, bezw. 25° Triacetinlsgg. in absol., 96,7-, 95,4- und 91,1%ig. A. mit alkoh. NaOH versetzt u. nach 1 Minute rasch mit alkoh. HCl neutralisiert, wobei sich aus der Differenz der angewandten NaOH und der verbrauchten HCl der verseifte Anteil ergab. Hierauf wurde destilliert u. im Destillat das Äthylacetat, im Rückstand das Triacetin durch Verseifung bestimmt. In 99,9%ig. A. findet bei 25° fast gar keine Verseifung statt; bei 60° sind etwa 3% verseift. Bei steigendem Wassergehalt nimmt diese Menge rasch zu und steigt in 91,1%ig. A. auf 48% des angewandten Esters.

Anschließend an frühere Verss. teilt Vf. Beobachtungen mit über den Einfluß der Menge alkoh. NaOH-Lsg. auf die Äthylacetatbildung aus *Diäthyldiacetylweinsäure* und *Diacetylweinsäure* bei 60°. Hier zeigte sich vollkommene Analogie mit der früher untersuchten Diäthyltetraacetylschleimsäure, bezw. Tetraacetylschleimsäure, weswegen die Vermutung gerechtfertigt ist, daß in betreff der katalytischen Esterumsetzung Ester, die die esterifizierten Gruppen von Carboxylgruppen eingeschlossen enthalten, eine Ausnahmestellung einnehmen; vermutlich infolge sterischer Erschwerung des Esteraustausches, welcher eine weitere Erschwerung erfährt, wenn die Carboxylgruppen alkyliert sind. (Monatshefte f. Chemie **29**. 23—44. 31/1. 1908. [24/10. 1907.] Graz. Chem. Inst. d. K. K. Univ.) JOST

Rud. Wegscheider, *Theorie der Verseifung der Glycerinester.* Die bisher geltend gemachten Gründe für den stufenweisen Ablauf der Verseifung der Glycerinester mit endlichen Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Reaktionsstufen stellt Vf. zusammen nebst ergänzenden Betrachtungen über die Gesetzmäßigkeiten der Verseifungskonstanten anderer Ester. Da die Di- u. Monoglyceride in zwei isomeren Formen auftreten können, sind statt 3 7 Rkk. (2 für die Verseifung von Tri- zu Diglycerid, 3 für die von Di- zu Monoglycerid, 2 für die der Monoglyceride) möglich, zumal da die Verseifungsgeschwindigkeit primärer und sekundärer Alkohole sich nur mäßig unterscheidet und auch die sonstige Beschaffenheit der Alkohole nur einen relativ geringen Einfluß hat. Unter Anwendung der vom Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 513; C. **1901**. II. 1111) gegebenen allgemeinen Formulierung der Geschwindigkeitsgleichungen von Simultanrkk. untersucht Vf. theoretisch, in welchen Fällen bei der stufenweisen Verseifung der Glycerinester ein bimolekularer, resp. bei großem Überschuß des Verseifungsmittels ein monomolekularer Ablauf der Rk. bei Berücksichtigung aller möglichen Zwischenprodd. auftreten kann, wenn der Fortschritt der Rk. durch die abgespaltete S. und die Konzentration der Glyceride durch ihr Alkaliäquivalent gemessen wird. Wenn der Gesamtverlauf der Rk. sowohl beim Triglycerid, als auch bei den Diglyceriden ungefähr dem Gesetze der molekularen Rk. gehorcht, und wenn die monomolekularen Konstanten der Verseifung der Mono-, Di- u. Triglyceride ungefähr gleich sind, so müssen (wenn auch nur annähernd) die Verseifungskonstanten (K die der scheinbar monomolekularen Gesamtrk., k_{10} die eines unsymm., k_{20} eines symm. Monoglycerids, k_{11} die eines symm. Diglycerids zu Monoglycerid, k_{21} die eines unsymm. Diglycerids zu unsymm., k_{22} zu symm. Monoglycerid, k_1 die des Triglycerids zu symm., k_2 zu unsymm. Diglycerid) folgenden Bedingungen genügen:

$$\text{I.}\quad k_1 + k_2 = 3K;\quad k_{11} = k_{21} + k_{22} = 2K;\quad k_{10} = k_{20} = K.$$

Das ist der Fall bei der Verseifung in saurer Lsg.; für die alkal. Verseifung ist der Nachweis noch nicht erbracht. Wenn zwar die Triglyceridverseifung, aber nicht die der Diglyceride, annähernd monomolekular verläuft, so müssen die einzelnen Verseifungskonstanten annähernd den durch II. oder III. gegebenen Bedingungen entsprechen:

$$\text{II.}\quad k_{10} = \frac{K(2a - k_{21}) - a^2}{2K - a - k_{21}};\quad k_1 = \frac{3K(2K - a)}{K - a};\quad k_2 = -\frac{3K^2}{K - a};$$
$$k_{11} = k_{20} = K;\quad k_{21} + k_{22} \geqq 2K;\quad a = k_{21} + k_{22}.$$
$$\text{III.}\quad k_{11} = \frac{12K^2 k_1 + k_{21}(3K - k_1)^2}{k_1(3K + k_1)} = 2K_{10};\quad k_{22} = \frac{6K(K - k_{21})}{3K + k_1};$$
$$k_1 + k_2 = 3K;\quad k_{20} = K;\quad k_{11} \geqq K.$$

Die Bedingungen I. bis III. gelten auch für den bei nicht stark überschüssigem Verseifungsmittel auftretenden bimolekularen Reaktionsverlauf.

Allgemein gilt der Satz: Bei einer Gruppe von simultanen Rkk., welche sämtlich hinsichtlich eines der reagierenden Stoffe (H) von $n$ter Ordnung sind, sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür, daß der gesamte, durch den Verbrauch an H gemessene Reaktionsablauf bei großem Überschuß des Stoffes H m-molekular sei, zugleich notwendige und hinreichende Bedingungen dafür, daß der in gleicher Weise gemessene Reaktionsablauf bei Abwesenheit eines großen Überschusses von H $(m + n)$-molekular ist.

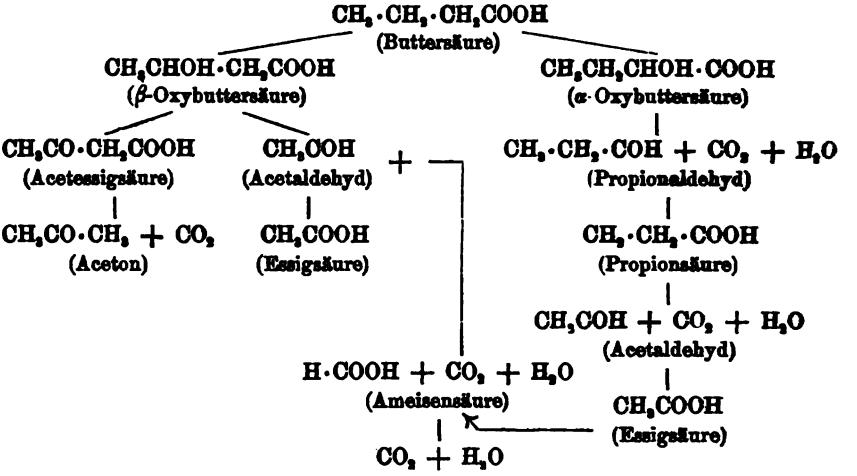
Das Fehlen nachweisbarer Mengen von Mono- oder Diglyceriden bei der Verseifung unl. Triglyceride im heterogenen System durch wss. Lsgg. ist auch bei stufenweiser *Verseifung* zu erwarten, u. daher kein Beweis gegen diesen Reaktionsmechanismus; das Auftreten erheblicher Mengen der Zwischenstufen wird nur dann

zu erwarten sein, wenn ihre Umwandlungsgeschwindigkeit oder Löslichkeit entsprechend klein ist. (Monatshefte f. Chemie **29**. 83—134. 31/1. 1908. [7/11.* 1907.] Wien. I. chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Prafulla Chandra Rây u. **Pañchañan Neogi**, *Darstellung von aliphatischen Nitroverbindungen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Mercuronitrit.* Mercuronitrit verhält sich gegen Alkyljodide wie das Silbernitrit, indem es sich mit diesen zu Gemischen von Nitrokörpern und Salpetrigsäureestern umsetzt. Es wurde die Einw. von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- u. Isoamyljodid studiert. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 246. 16/11. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

W. Tschelinzew, *Die Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Aminkomplexe und ihre thermochemische Untersuchung.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1250—61. — C. **1907**. II. 1230.) LUTZ.

H. D. Dakin, *Die Oxydation von Buttersäure mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd unter Bildung von Aceton, Aldehyde und anderer Produkte.* Bei der Behandlung von Ammoniumbutyrat mit H_2O_2 tritt sehr leicht Oxydation ein. Die Rk. beginnt bei 37° und wird durch Erwärmen beschleunigt. Als Rk.-Prodd. entstehen Acetessigsäure, Aceton, Propionaldehyd, Acetaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure u. CO_2. Propionsäure entsteht wahrscheinlich auch. Zuerst dürften sich α-Oxybuttersäure und β-Oxybuttersäure bilden. Mit Ausnahme von Aceton unterliegen sämtliche Prodd. der weiteren Oxydation durch H_2O_2 zu CO_2 und eventuell H_2O. Der Verlauf der Rk. wird durch folgendes Schema ausgedrückt:



Aceton verhielt sich der Oxydation durch H_2O_2 gegenüber als sehr widerstandsfähig, Die durch diese Oxydation der Buttersäure erhaltenen Zwischenprodd. wie der ganze Vorgang überhaupt ähneln deren Oxydation im Organismus. Wahrscheinlich wird β-Oxybuttersäure zur Essigsäure und deren Oxydationsprodd. abgebaut. Weniger wahrscheinlich ist die Annahme, daß α-Oxybuttersäure das Ausgangsprod. der Gewebeoxydation ist, welche über die Propionsäure u. deren weitere Oxydationsprodd. abgebaut wird. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 77—89. Januar 1908. [7/12. 1907.] New-York. Lab. d. Dr. C. A. HERTER.) BRAHM.

H. D. Dakin, *Die Oxydation der Ammoniumsalze der Oxyfettsäuren durch Wasserstoffperoxyd.* Vf. prüfte das Verhalten nachstehender Oxysäuren gegen H_2O_2: *Glykolsäure, Milchsäure, α-Oxybuttersäure, β-Oxybuttersäure, α-Oxyisobuttersäure, α-Oxyisovaleriansäure u. Leucinsäure.* Die Oxydation wurde mit den Ammoniumsalzen ausgeführt. Es zeigte sich, daß mit Ausnahme der Glykolsäure und β-Oxybuttersäure als Reaktionsprod. ein Aldehyd unter Freiwerden von CO_2 sich bildete. α-Oxyisobuttersäure lieferte Aceton. Die Umsetzung verlief im Sinne der Gleichung $R \cdot CHOH \cdot COOH \longrightarrow RCHO + CO_2 + H_2O$. Der entstandene Aldehyd wurde je nach den eingehaltenen Bedingungen zu der zugehörigen S. oxydiert. Ein Teil der S. unterliegt weiterer Oxydation. So bildet Milchsäure Acetaldehyd, Essigsäure und CO_2. Die Essigsäure wird zum Teil zu Ameisensäure bei Überschuß von H_2O_2 weiteroxydiert. Glykolsäure liefert zuerst Glyoxylsäure u. Formaldehyd, die Oxydation geht weiter zu Ameisensäure CO_2 u. H_2O. β-Oxybuttersäure wird zu Acetessigsäure, Aceton, Acetaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und CO_2 oxydiert. Vgl. vorstehendes Referat. Diese Oxydationen zeigen Analogien mit biochemischen Umsetzungen. Die Oxydation geschah wieder durch Umsetzung von $^1/_{100}$ g-Molekül der betreffenden Säure. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 91—100. Jan. 1908. [7/12. 1907.] New-York. Lab. d. Dr. C. A. Herter.)
Brahm.

Frank Tutin, *Die Reaktion zwischen Methylenchlorid und Natriummalonester.* (Eine Richtigstellung.) Das früher (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1141; C. **1907**. II. 894) erwähnte gelbe Salz ist als *Natriumdicarboxyglutaconsäureäthylester* erkannt worden; es entsteht aus Chlf., durch welches Methylenchlorid verunreinigt ist. Die aus der Na-Verb. durch Hydrolyse entstehende S., welcher die Formel $C_{10}H_{12}O_8$ zugeschrieben war, ist daher *Glutaconsäure*, $C_5H_6O_4$. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 245—46. 16/11. 1907.)
Franz.

M. Shdanowitsch, *Über die Synthese der Methyläthyläpfelsäure.* Bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von Brenztraubensäureester und α-Bromfettsäureester müßten nach dem allbekannten Reaktionsschema Homologe des Apfelsäureesters entstehen. Verwendet man α-Brombuttersäureester, so wäre Methyläthyläpfelsäureester zu erwarten:

$$C_2H_5 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5 + Zn = C_2H_5 \cdot CH(ZnBr) \cdot COOC_2H_5;$$
$$C_2H_5 \cdot CH(ZnBr) \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot COOC_2H_5 =$$
$$C_2H_5 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot C(CH_3)(OZnBr) \cdot COOC_2H_5;$$

$$\begin{matrix} CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OZnBr) \\ | \qquad\qquad | \\ COOC_2H_5 \quad COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)OH \\ | \qquad\qquad | \\ COOC_2H_5 \quad COOC_2H_5 \end{matrix} + ZnBr(OH).$$

Ein Gemisch von 24 g Brenztraubensäureester u. 42 g α-Brombuttersäureester wird auf feingekörntes Zink gegossen. Hierbei kühlt man anfangs u. läßt nachher bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach 18 Tagen zers. man das Reaktionsprod. mit W. und erhält 40,5 g eines gelblichen Öles. Dieses enthält neben nicht in Rk. getretenen α-Brombuttersäureester in den Fraktionen bis 200° noch hauptsächlich *Buttersäureäthylester.* Beim Erhitzen über 200° hinaus zersetzt sich der restierende Methyläthyläpfelsäureester. Er wird im rohen Zustand durch Kochen mit Barytwasser verseift. Die *Methyläthyläpfelsäure* — Ausbeute 18,5% der Theorie — wird am besten in Form ihres Ammoniumsalzes vom F. 180—191° rein erhalten; das Silbersalz, $Ag_2C_7H_{10}O_5$, ist in k. W. wl., in h. W. l. — Die Rk. verläuft also der Hauptsache nach nicht in der gewünschten Richtung, sondern es entsteht unter Reduktion Buttersäureester. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1411—14. 29/1. Kiew. Univ.-Lab.)
Lutz.

Thomas Stewart Patterson u. David Thomson, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen.* Teil XI. *Weinsäureäthylester in aliphatischen Halogenderivaten.* Die Drehung des Weinsäureäthylesters wurde in Methylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Acetylentetrachlorid, Bromoform, Äthylbromid, Äthylenbromid, Acetylentetrabromid, Methyljodid u. Äthyljodid bei verschiedenen Temperaturen u. Konzentrationen bestimmt. Ein Vergleich zwischen Rotation und molekularem Lösungsvolumen ergibt in gewissem Maße eine umgekehrte Relation dieser Werte. In jedem Fall ist die Rotation geringer als die des reinen Esters, während das molekulare Lösungsvolumen größer als das Molekularvolumen ist. Gelegentlich zeigt sich auch umgekehrte Proportionalität, doch werden zahlreiche u. beträchtliche Abweichungen hiervon festgestellt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 263—64. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

L. Tschugajew, *Komplexe Verbindungen organischer Imide.* Nach einer allgemeinen Betrachtung über die Komplexverbb. der organischen Imide geht der Vf. auf die **Kupferkomplexe des Succinimids** mit Ammoniak (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1479; **38**. 2899; C. **1904**. I. 1330; **1905**. II. 1319), primären, sekundären u. tertiären Aminen über. Nachzutragen ist, daß auch die *Imide* der *Glutar-*, *Phthal-* u. *Dibrommaleinsäure* den Succinimidverbb. ähnliche komplexe Prodd. von roter Farbe liefern. — $Ph_2Cu \cdot 2NH_3$ wurde nach der gewöhnlichen Methode dargestellt; kleine, lange, rotbraune Nädelchen; wl. in A., unl. in W. Diese Phthalimidverb. ist ebenso beständig, wie die entsprechende Succinimidverb. Die Komplexe mit Glutarimid sind bedeutend weniger beständig und verlieren l. NH_3 oder Amine. Dargestellt wurden Prodd. mit NH_3, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$, $(CH_3)_2NH$, näher untersucht bisher nur die *Benzylaminverb.*, $(Gl)_2Cu \cdot 2C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ vom F. 153—154° (Zers.); violettrote Nädelchen; ferner die *Dimethylaminverbindung*, $(Gl)_2Cu \cdot 2(CH_3)_2NH \cdot 2H_2O$.

Nickelverbb. des Succinimids (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1484; C. **1906**. II. 1484). — Nachzutragen ist, daß auch Ag derartige Komplexverbb. mit Succinimid bildet. Untersucht wurden die Komplexe mit einer Reihe von primären Aminen; sie krystallisieren jedoch sehr schwierig u. eignen sich nicht für ein näheres Studium. Rein dargestellt wurde die *Benzylaminverb.*, $(Su) \cdot Ag \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; Blättchen mit Perlmutterglanz vom F. 190° (Zers.) — Schließlich diskutiert der Vf. die geeignetsten Strukturformeln für die von ihm dargestellten Verbb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1262—1323. 29/1. Moskau. Lab. d. Techn. Hochsch.) LUTZ.

J. T. Barker, *Eine physikalisch-chemische Studie über die komplexen Kupfer-Glykokollsulfate.* Es wurden Messungen der EMK. von Elementen der Zus. Cu | $CuSO_4$ | KCl | $CuSO_4$ + Glykokoll | Cu benutzt, um nach bekannter Formel das Cu-Ionenkonzentrationsverhältnis in Lagg. verschiedenen Glykokollgehaltes zu berechnen. Die Ionenkonzentration nimmt bei $^1/_{10}$-n. $CuSO_4$-Lagg. ab von 100 für 0, auf 48 für 1, 19 für 2, 3 für 5 Mole $CuSO_4$: Glykokoll (G). Weitere Messungen an der Kombination Cu | $CuSO_4$ + Glykokoll | 3,5-n. $NaNO_3$ | Kalomelelektrode ergaben, daß das Verhältnis Glykokoll : $CuSO_4$ bei Verdünnung konstant bleibt, und daß die Existenz eines Komplexes $[CuG_4]^{\cdot\cdot}$ wahrscheinlich ist. Dieses Resultat wurde nun durch Gefrierpunktserniedrigungen in bekannter Weise ergänzt. Dabei wurde aber x (Zahl des in den Komplex eintretenden Glykokolls) niedriger gefunden, nämlich = 3,0—3,3. Diese Differenz gegen die erst gefundene Zahl von 3,72 gab Anlaß zu neuen elektrischen Messungen mit verd. Lagg., in denen das Verhältnis Glykokoll : Cu = 30 und 90 war. Der hieraus resultierende Wert 3,04 bis 3,23 stimmt sehr gut mit dem bei der Gefrierpunktsmethode ermittelten überein.

Die spez. Leitfähigkeit einer $^1/_{10}$-n. Lsg. von Glykokoll war bei 25° $6 \cdot 10^{-6}$. Diese steigt verhältnismäßig schnell in einem Leitfähigkeitsgefäß in Ggw. der Elektroden, jedoch nicht, wenn $CuSO_4$ zugegen ist. Die Leitfähigkeit des $CuSO_4$ steigt wider Erwarten bei Zusatz von 1 Mol. Glykokoll um 16,6%. Bei 10 Mol. auf das Maximum (26,3% Zunahme), dann tritt allmähliche Abnahme ein. Die *Zinksulfat*kurve steigt ebenfalls zu einem weniger ausgeprägten Maximum. Mit einem Mol. Glykokoll beträgt die Zunahme nur 0,35%, während der Maximalzuwachs nur 7,3% erreicht. Bei *Kaliumchlorid*lagg. ist die Leitfähigkeitsabnahme proportional dem Zusatz des Glykokolls. Das eigenartige Verhalten der $CuSO_4$-Lagg. führt Vf. auf Störungen des hydrolytischen Gleichgewichts, B. von Cu-Salz des Glykokolls und Glykokollsulfate zurück. Da letzteres aber das Salz einer sehr schwachen Base ist, so mag die Hydrolyse und B. von H'-Ionen und daher die Leitfähigkeit vergrößert werden. Für $ZnSO_4$ wurde diese Annahme durch Spannungsmessungen bestätigt, für $CuSO_4$ durch Polarisationsverss. mit Rohrzucker bei 60,5°. Krystallisationsverss. bestätigen, daß die Wrkg. der ersten Zugabe von Glykokoll zu einer Lsg. von $CuSO_4$ darin besteht, daß das hydrolytische Gleichgewicht gestört wird, indem undissoziiertes Kupfer-Glykokoll gebildet wird, während gleichzeitig die freie H_2SO_4 an Konzentration zunimmt. Letzteres geht aber etwa nur bis 10% des in $^1/_{50}$-n. Lsg. befindlichen $CuSO_4$, während dann hauptsächlich komplexe Kupferglykokollkationen gebildet werden. Wie bei den NH_2-Derivaten, scheint auch beim Glykokoll der höchste Kationkomplex 4 Mol. auf 1 Cu zu enthalten, und es scheinen beide Stickstoffverbb. durch dessen Nebenvalenzen mit dem Cu verbunden zu sein. (Chem. News **97**. 37—40. 24/1. u. 51—54. 31/1. 1908. [17/12. 1907.] Liverpool. MUSPRATT Laboratory.) MEUSSER.

S. Gabriel und **J. Colman**, *Über einige Abkömmlinge der γ-Aminobuttersäure.* Die *Verseifung des γ-Cyanpropylphthalimids*, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : (CO)_2C_6H_4$ (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2647; C. **1907**. II. 330), läßt sich stufenweise vornehmen: Erwärmt man 2 g desselben mit nur 2 ccm kons. H_2SO_4 10′ u. gießt auf Eis, so gewinnt man das *γ-Phthaliminobutterdsäureamid*, $C_6H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot NH_2$; flache, oft schief abgeschnittene Nadeln oder Bündel von Stäbchen aus W.; F. 165—166°. — Wird aber das Imid mit der doppelten Menge S. die gleiche Zeit erwärmt und die unter Kühlung mit 8 ccm W. vermischte Lsg. dann so lange (15—30′) auf 120—130° erhitzt, bis mit W. eine krystallinische, in NH_3 klar l. Abscheidung ausfällt, so resultiert die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2902; C. **1901**. II. 980) schon auf anderem Wege dargestellte *γ-Phthaliminobuttersäure*, $C_{12}H_{11}O_4N$, selbst: flache Prismen aus 50%ig. Alkohol oder viel Wasser; sintert bei 115°, schmilzt bei 117—118°; geht beim Umkrystallisieren aus Essigester partiell in den *Äthylester* (F. 71—72°) über, der leicht auch durch A. + HCl erhältlich ist. — *Methylester*, $C_{13}H_{13}O_4N$. Linealförmige oder schief abgeschnittene Platten aus Lg.; F. 89—90°. — Durch mehrstündiges Erwärmen der Säure mit Brom u. rotem Phosphor bildete sich *γ-Phthalimino-α-brombuttersäure*, $C_6H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$; flache, schief abgeschnittene Nadeln aus viel Wasser; F. 156—157°. — *Methylester*, $C_{13}H_{12}O_4NBr$. Nadeln aus Alkohol; F. 76—77°. — Setzte sich bei 1-stündigem Kochen mit Rhodankalium in Alkohol zum *γ-Phthalimino-α-rhodanbuttersäuremethylester*, $C_6H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(SCN) \cdot CO_2CH_3$, um; Nadelbüschel aus 4 Teilen A.; F. 88—89°. — Für die Umwandlung der Schwefelverb. in das Homologe des Isocysteins (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 638; C. **1905**. I. 805), die *γ-Amino-α-mercaptobuttersäure*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot COOH$, genügte 1-stdg. Erhitzen mit Eg. + rauchender HCl im Rohr auf 140°; da das hierbei gewonnene Chlorhydrat, ein bitter-kratzend schmeckender, in W. all. Sirup, der Jod und Bromwasser entfärbte und sich mit $FeCl_3$ vorübergehend blau färbte,

nicht krystallisieren wollte, wurde der γ-Phthalimino-α-rhodanbuttersäuremethylester durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 zur *γ-Phthalimino-α-mercaptobuttersäure*, $C_{12}H_{11}O_4NS$ (zu Büscheln vereinigte Nadeln u. Blättchen aus 50%ig. Essigsäure; F. 139—140°; ll.) verseift, aus welcher dann durch 5-stdg. Kochen mit 20%ig. HCl der Phthalsäurerest abgespalten wurde. Doch auch so war das Chlorhydrat nicht in gut definierte Form zu bringen; es wurde deshalb mit Bromwasser zu *γ-Aminobutter-α-sulfosäure*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot COOH$, oxydiert; Nadelsterne aus wenig W. + A.; schm. bei 263° unter starkem Schäumen.

Mit PCl_5 reagiert die *γ-Phthaliminobuttersäure* bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter B. des *Chlorids*, $C_{12}H_{10}O_3NCl$; flache Nadeln aus Lg.; F. 67—69°; im Vakuum unzers. destillierbar. — Liefert beim Erwärmen mit Bzl. + $AlCl_3$ *γ-Phthaliminobutyrophenon* (I.); flache, zugespitzte Nadeln aus A.; F. 132—133°. — Der Phthalsäurerest läßt sich aus dieser Verb. durch 1-stdg. Erhitzen mit Eg. + konz. HCl auf 150—155° abspalten; will man die Anwendung von Druckröhren vermeiden, so kann man auch durch Erwärmen mit KOH zunächst die entsprechende *Phthalaminsäure* herstellen und diese hiernach durch 2- bis 3-stdg. Erwärmen mit 20%ig. HCl hydrolysieren; hierbei anhydrisiert sich jedoch ein Teil des Materials wieder zum Phthaliminobutyrophenon. Bei beiden Arbeitsmethoden beschränkt sich die Rk. jedoch nicht auf die Abspaltung der Phthalsäure, sondern das sich primär bildende *γ-Aminobutyrophenon* verliert sogleich 1 Mol. H_2O u. geht in *2-Phenylpyrrolin* (II.) über. Schuppige Krystallmasse; F. 44—45°; Kp_{752}. 249°; mit alkal. Rk. in viel h. W. l. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N \cdot HCl$. Flache, oft beiderseitig zugespitzte Platten aus Aceton oder A. + Ä.; sintert bei ca. 200°, schm. bei 210° zu einer trüben dunkelroten Fl., die bei 212° klar wird. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orange, rhombische Blättchen oder gesähnte Nadeln; färbt sich gegen 200° dunkel u. schm. gegen 220° unter Schäumen. — Auffallend erscheint, daß im Gegensatz zum 2-Phenylderivat das 2-Methyl- u. *N*,2-Dimethylpyrrolin nach HIELSCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 277; C. 98. I. 713) nicht unzers. destillierbar sind, u. daß die N-arylierten 2-Methylpyrroline nach MARKWALDER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 329; C. 1907. II. 1407) sogar nur in Form von Salzen existieren, während sie in Berührung mit Alkalien sofort in Aminoketone, $R \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot CH_3$, übergehen. Eine ähnliche *Aufsprengung des Pyrrolinringes* ist beim 2-Phenylpyrrolin durch Alkali allein nicht zu erreichen, wohl aber beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN, sowie beim Erhitzen mit Säureanhydriden. Bei ersterer Rk. erhält man das *γ-Benzoylaminopropiophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (teils schief abgeschnittene, teils blattartig gesähnte Plättchen aus wenig A.; F. 125—126°), beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf etwa 210° dagegen das γ-Phthaliminopropiophenon:

II. $\begin{matrix} CH \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \end{matrix}$ + $O\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!C_6H_4$ = (I.) $\begin{matrix} CH_2 - CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 - CH_2 - N\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!C_6H_4 \end{matrix}$.

Mittels Zinn und rauchender HCl ließ sich das 2-Phenylpyrrolin zum *2-Phenylpyrrolidin* (III.) reduzieren; mit Dampf flüchtiges, in viel W. mit stark alkal. Rk. l.

III. $\begin{matrix} CH(C_6H_5) - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ NH - CH_2 - CH_2 \end{matrix}$ Öl; Kp_{771}. 241° (F. i. D.); zieht aus der Luft CO_2 an. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Kurze Prismen; F. 187—188°. — Au-Salz, $C_{10}H_{11}N \cdot HAuCl_4$. Goldgelbe, flache Prismen; F. 110°. — Pikrat. Täfelchen und Rhomboeder; F. 148—149°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 513—21. 22/2. [3/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. D. Dakin, *Die Oxydation von Leucin, α-Aminoisovaleriansäure, α-Amino-n-valeriansäure durch Wasserstoffperoxyd.* Im Anschluß an frühere Unterss. stellte Vf. fest, daß durch Oxydation von Leucin mit H_2O_2 zuerst Isovaleralaldehyd, dann

Isovaleriansäure, NH_3 und CO_2 entsteht. Aus der Isovaleriansäure bildet sich bei weiterer Oxydation Aceton. Diese Umsetzungen ähneln sehr einigen biochemischen Veränderungen, an denen das Leucin teilnimmt. Die Angaben von BREINL und BAUDISCH (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 159—69; C. **1907**. II. 413) über die B. von Isobutylaldehyd bei der Oxydation von Leucin sind ungenau. Das von LIEBIG durch Oxydation von Leucin mit Bleisuperoxyd erhaltene Prod. ist Isovalerianaldehyd und nicht Butylaldehyd. Durch Oxydation von α-Aminoisovaleriansäure mit H_2O_2 entsteht Isobutylaldehyd, Isobuttersäure u. CO_2. Ein Teil der Isobuttersäure wird zu Aceton u. CO_2 oxydiert. Durch Oxydation von α-Aminoisovaleriansäure mit Bleisuperoxyd entsteht Isobutylaldehyd. α-Amino-n-valeriansäure wird bei der Oxydation erst in n-Butylaldehyd, Buttersäure, NH_3 und CO_2 umgewandelt. Bei weiterer Oxydation zersetzt sich ein Teil der Buttersäure unter B. von Aceton, Aldehyd, niederen Fettsäuren u. CO_2. Bei der Oxydation der untersuchten Aminosäuren tritt als erstes Prod. ein Aldehyd auf. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichungen:

$$R\cdot CH\cdot NH_2COOH + O = R\cdot CHO + NH_3 + CO_2,$$
$$R\cdot CH\cdot NH_2COOH + O_2 = RCOOH + NH_3 + CO_2.$$

Die Aldehyde wurden durch den F. der p-Nitrophenylhydrazone identifiziert. Die Oxydation der Aminosäuren wurde durch Dest. mit H_2O_2 ausgeführt, wobei wegen der hohen Temperatur der Zusatz von Ferrosulfat unterbleiben konnte. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 63—76. Jan. 1908. [7/12. 1907.] New-York. Lab. Dr. C. A. HERTER.) BRAHM.

Carl Neuberg, *Elektrolysen in der Zuckerreihe.* Durch Übertragung der KOLBEschen Elektrosynthese von Dimethyl auf *d-Gluconsäure* konnte Vf. zu *d-Arabinose* gelangen. Auf demselben Wege von *l-Arabonsäure* zu *l-Erythrose*, von *i-Erythronsäure* zu *i-Glycerinaldehyd*, von *i-Glycerinsäure* zu *Glykolaldehyd*, von *Glykolsäure* zu *Formaldehyd*. Der Effekt der Elektrolyse verläuft nach dem allgemeinen Schema:

$$CH_2\cdot OH—(CH\cdot OH)_x—CH\cdot O \,|\, H—COOH \longrightarrow CH_2OH—CH(OH)_x—CHO.$$

Als Nebenprodd. treten in der Elektrolyse allem Anscheine nach *Ketosäuren* der Form $CH_2\cdot OH-(CHOH)_x—CO—COOH$ auf. Weiterhin hat sich die elektrische Abbaumethode auf die *Carbonsäuren der Disaccharide* ausdehnen lassen; die Elektrolyse der *Melibionsäure* ergab einen reduzierenden Zucker mit 11 Kohlenstoffatomen. Außerdem erhielt Vf. aus den *Dicarbonsäuren* Zuckersäure und Weinsäure, Weinsäuredialdehyd, bezw. Glyoxal. Aus *Serin* und *Isoserin* entstehen bei dem Verf. Substanzen, die mit p-Nitrophenylhydrazin das entsprechende Osazon des Glykolaldehyds ergeben. (Biochem. Ztschr. **7**. 527—28. 14/1. Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.) ROna.

Marcel Guerbet, *Überführung der α-Oxysäuren in Aldehyde durch Kochen der wässerigen Lösung ihrer Mercurisalze; Anwendung zur Darstellung von l-Arabinose mit Hilfe von Mercurigluconat.* Eine wss. Mercurilactatlsg. wird, wie Vf. vor einiger Zeit (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 803; C. **1902**. II. 341) beobachtet und neuerdings durch eine quantitative Nachprüfung des Reaktionsverlaufes bestätigt gefunden hat, im Sinne der Gleichung:

$$2(C_3H_5O_3)_2Hg = (C_3H_5O_3)_2Hg_2 + C_3H_6O_3 + C_2H_4O + CO_2$$

in Mercurolactat, Milchsäure, Aldehyd u. Kohlensäure zerlegt. Diese Rk. tritt bei allen α-Oxysäuren ein. So wird Mercuriglykolat in sd. wss. Lsg. langsam in

Mercuroglykolat, Glykolsäure, Formaldehyd u. CO_2, Mercuritartrat in Mercurotartrat, Weinsäure, Glyoxal u. CO_2 gespalten. Mercurigluconat liefert unter den gleichen Bedingungen l-Arabinose, CO_2, Gluconsäure u. Mercurogluconat. Da letzteres Salz in W. bedeutend leichter l. ist, als die oben erwähnten Mercurosalze, so tritt gleichzeitig mit der Hauptrk. ein ziemlich rascher Zerfall des Mercurogluconats in Hg u. Mercurigluconat ein, welch letzteres von neuem in der angegebenen Weise l-Arabinose liefert.

Zur Darst. der *l-Arabinose* löst man 100 g Calciumgluconat in 200 ccm W., fällt den Kalk durch die theoretische Menge Oxalsäure aus, filtriert, versetzt das Filtrat mit überschüssigem, gelbem HgO, erhitzt gelinde, um die Auflösung des HgO zu erleichtern, filtriert und kocht das Filtrat 4 Stunden am Rückflußkühler. Man filtriert wiederum, fällt im Filtrat die geringe Menge von gel. Hg durch H_2S aus, entfernt das HgS, verjagt den gel. H_2S u. sättigt die in der Fl. gel. Gluconsäure durch $CaCO_3$. Man filtriert nochmals, dampft das Filtrat im Vakuum zum dicken Syrup ein, verreibt diesen mit 200 ccm 95%ig. A., bis eine pulverige M. entsteht, u. schüttelt diese wiederholt längere Zeit mit 90%ig. A. Die vereinigten alkoh. Auszüge dampft man auf etwa 100 ccm ein u. läßt die Arabinose auskrystallisieren. Durch sd. absol. A. entzieht man der Mutterlauge weitere Mengen von Arabinose, zusammen 16—18 g. Das Calciumgluconat kehrt in den Prozeß zurück u. liefert weitere 6 g Arabinose. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 132—35. [20/1.*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 273—78.) DÜSTERBEHN.

Frank Tutin, *Der Schmelzpunkt des d-Phenylglucosazons.* Vf. stellt fest, daß man *d-Phenylglucosazon* nach dem Auflösen in wenig sd. Pyridin, Zusatz von h. A. und wenig W. beim Abkühlen in reinerer Form krystallisiert erhält als beim Umkrystallisieren aus A., da F. von 205° auf ca. 217° steigt. (Vgl. hierzu E. FISCHER, S. 721.) (Proceedings Chem. Soc. **23**. 250—52. 16/11. 1907.) FRANZ.

Fritz Baum, *Zur Darstellung von Bromcyan und Cyanamidderivaten.* Nach SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1822) gewinnt man *Bromcyan*, wenn man konz., k. KCN-Lsg. zu mit etwas W. bedecktem Br unter Kühlung langsam zutropfen läßt und das Bromcyan auf dem Wasserbade abdestilliert. Da die letztere Operation wegen der leicht eintretenden Verstopfung des Destillierapp. recht unangenehm ist, so bietet, falls man das Bromcyan direkt weiter verarbeiten will, die Isolierung desselben durch Ausäthern eine sehr bequeme Methode. Auch empfiehlt es sich, eine verdünntere KCN-Lsg. anzuwenden. — Die äth. Lsg. wird mit $CaCl_2$ getrocknet; ihr Gehalt läßt sich bestimmen aus der verbrauchten Br-Menge oder durch Titration mit Natriumäthylat. — Man kann diese Lsg. direkt mit Methylamin, bezw. mit Anilin zu den entsprechenden Cyanamiden umsetzen. Das *Methylcyanamin* bleibt bei Zimmertemperatur längere Zeit unverändert, erleidet aber bei etwas höherer Temperatur (50—55°) sehr leicht eine heftige Umlagerung in sein trimolekulares Polymeres. — Gleichfalls trimolekular wird das *Phenylcyanamin* beim Einengen der Reaktionslsgg., oder wenn man es durch Lösen in Lauge u. Wiederfällen mit S. reinigen will. Aus der Lsg. in Ä. scheidet sich das Polymere nach 2—3 Wochen ab wegen seiner Unlöslichkeit in diesem Solvens. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 523—24. 22/2. [24/1.].) JOST.

Fritz Baum, *Über Harnstoffsalze organischer Säuren und Acylharnstoffe.* Mischt man molekulare Mengen Cyanessigsäure u. Methylcyanamin, so erfolgt nach kurzem Stehen starke Erhitzung, und unter explosionsartigem Aufkochen tritt größtenteils Zers. ein. Wendet man Ä. als Verdünnungsmittel an, so kommt die Lsg. nach kurzer Zeit ins Sieden, und es scheidet sich *symm. Cyanacetylmethylharnstoff* ab;

derselbe ist identisch mit dem von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3047) dargestellten Cyanacetylmethylharnstoff, $CN \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Die Rk. läßt sich ausdrücken durch die Bruttogleichung:

$$CN \cdot CH_2 \cdot COOH + CN \cdot NH \cdot CH_3 = CN \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3.$$

Die Ausbeute beträgt nur ca. 50%; die Mutterlauge liefert cyanessigsauren Methylharnstoff. — Molekulare Mengen Cyanessigsäure und Cyanamid mischen sich unter deutlicher Abkühlung; nach längerem Stehen läßt sich cyanessigsaurer Harnstoff isolieren. In konz., wss. Lsg. tritt mitunter nach einiger Zeit starke Selbsterwärmung bis zum Aufsieden ein unter B. von Cyanacetylharnstoff und Harnstoff. — Phenylcyanamid liefert sowohl mit Cyanessigsäure wie mit Chloressigsäure Phenylharnstoff. — Die Rk.-Prodd. zwischen Chloressigsäure und Cyanamid, bezw. Methylcyanamid konnten nicht getrennt werden; nur Chloracetylmethylharnstoff wurde isoliert. — Bei der Einw. der genannten SS. u. Cyanamide aufeinander erfolgt in erster Linie Hydratation des Cyanamids zum Harnstoff und weiter event. B. des organischsauren Harnstoffsalzes; aus letzterem wird dann unter Umständen noch W. abgespalten und ein Acylharnstoff gebildet. — Die Salzbildung zwischen Essigsäure, Chlor- und Cyanessigsäure einerseits und Harnstoff, Methyl-, Dimethyl- und Phenylharnstoff andererseits hängt von der relativen Affinität der beiden Komponenten ab. Mit Essigsäure ist in keinem Falle Salzbildung erzielt worden; die starke Cyanessigsäure dagegen bildet mit allen Harnstoffen Salze, während die schwächere Chloressigsäure sich nicht mit Harnstoff und Phenylharnstoff, wohl aber mit den Alphylharnstoffen verbindet. Acetanhydrid wirkt auf diese Salze wasserentziehend unter B. der entsprechenden Harnstoffderivate.

Chloressigsaurer Methylharnstoff, $C_3H_9ON_2 \cdot 2ClH_2C \cdot COOH$. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten; fächerförmige Krystalle aus Ä. + Lg. beim Eindunsten (nicht rein); F. ca. 29—30°; sll. in A. — *Cyanessigsaurer Harnstoff*, $CH_4ON_2 \cdot 2CN \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus den Komponenten oder aus Cyanamid und Cyanessigsäure; derbe Krystalle aus A. + Ä. oder Chlf. + Aceton; F. 94—95°. — Methylharnstoff bildet mit 1 Mol. Cyanessigsäure ein Salz, das roh bei 41—41,5° schm. — Das *Salz mit 2 Mol. Säure* bildet breite, strahligblätterige Krystalle aus Ä. beim Eindunsten; F. 54—56,5°; sintert bei ca. 50° (nicht rein); sll. — Wie Chloressigsäure bildet auch Cyanessigsäure mit Dimethylharnstoff ölige Schmelzen. — Bei der schwächeren Chloressigsäure vermögen also nur 2 Äquivalente 1 Mol. Harnstoff, und zwar nur den Methyl- und Dimethylharnstoff, zu binden; die Cyanessigsäure dagegen bildet auch mit Harnstoff Salze, sowohl mit 2, wie mit einem Äquivalent S. — Die Isolierung des *Cyanacetyldimethylharnstoffs*, $C_6H_9O_2N_3$, gelingt, wenn man die Reaktionslsg. durch Erwärmen im Wasserbade unter vermindertem Druck von Eg. u. Acetanhydrid fast vollständig befreit, den Rückstand in A. aufnimmt und etwas Ä. zusetzt; große, derbe, vier- u. sechsseitige, flache, schräge Krystalle; glashelle, monokline, flache Säulen aus wenig Aceton durch Ä.; F. 77,5—78,5°; in der Wärme sll. in W., A., Eg., Aceton; gut l. in Bzl. (1 Tl. in weniger als 8 Tln.); swl. in Ä. u. Lg.; bei Zimmertemperatur sll. in Aceton; 1 Tl. löst sich in 4,3 Tln. W., in 21,4 Tln. A., in 65,6 Tln. Bzl. und in 235 Tln. Ä. Die Substanz zers. sich beim Erhitzen über 210—220°; sie ist gegen alkal. Agenzien sehr empfindlich; beim Behandeln mit Soda- oder Dicarbonatlsg. erfolgt Umlagerung in das cyclische Isomere. — Aus den cyanessigsauren Harnstoffsalzen läßt sich nicht, wie bei den Ammoniumsalzen, durch bloßes Erhitzen W. unter B. der Cyanacetylderivate abgespalten, da Zers. eintritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 525—32. 22/2. [29/1.] Wien. Lab. d. Allgem. Polikl.) JOST.

Fritz Baum, *Zur Kenntnis der Traubeschen Pyrimidinsynthesen.* Nach TRAUBE

entsteht beim Eintragen von Cyanacetylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, oder von dessen Methylderivat in konz. Lauge (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3043) zuerst das Na-Salz des offenen Harnstoffs, das sich dann unter Erwärmung wieder löst, um nach kurzer Zeit das Na-Salz der cyclischen Verb. abzuscheiden. Danach könnte man annehmen, daß die Salzbildung wesentlich ist, indem erst das Salz des offenen Harnstoffs die Ringbildung bewirkt. Die Annahme, daß die Nitrilgruppe zuerst zur Säureamidgruppe verseift wird und letztere, in tautomerer Form reagierend, durch Wasserabspaltung den Ringschluß bewirkt, läßt die Anwendung von konz., freiem Alkalihydroxyd erforderlich erscheinen. Doch ist diese Auffassung über die B. der ringförmigen Cyanacetylharnstoffe wieder fraglich geworden durch die Beobachtung der außerordentlichen Empfindlichkeit des offenen Cyanacetyldimethylharnstoffs gegen Soda und Dicarbonat (vergl. die vorstehende Mitteilung). Die Unters. der Einw. von Alkalisalzen anderer schwacher Säuren in dieser Richtung ergab, daß durch Dinatriumphosphat, Borax, Natriumsulfit oder Kaliumacetat in h. Lsg. gleichfalls rasch Ringschluß zustande kommt. Ebenso wird aus einer sd., konz. Lsg. des Methylcyanacetylharnstoffs durch Hinzufügen der Alkalisalze schwacher, nicht flüchtiger Säuren nach kurzer Zeit die freie cyclische Verb. abgeschieden; Sulfit, Dicarbonat, Soda oder verd. Alkali, z. B. in Form der isolierten Na-Verb. des offenen Harnstoffs, wirken nicht günstig, da sich bald NH_3-Entw. bemerkbar macht, u. die Ausbeute sehr zurückgeht. — Cyanacetylharnstofflsgg. scheiden beim Kochen mit mit den genannten Reagenzien die wl. cyclische Verb. nicht ab. — Der Vermutung, die B. der freien cyclischen Isomeren beruhe auf einer vorhergehenden Salzbildung durch intermediäre Zers. der zugefügten Alkalisalze, widerspricht das Verhalten der offenen und cyclischen Harnstoffe gegen Alkalien. Der offene und cyclische Harnstoff und der offene Methylcyanacetylharnstoff sind in verd., k. Alkalihydroxyden l.; dagegen wird die in konz. KOH abgeschiedene Na-Verb. des cyclischen Cyanacetylmethylharnstoffs durch W. sofort hydrolysiert. Dimethylcyanacetylharnstoff verbindet sich auch mit konz. NaOH nicht. Durch NH_3, Soda oder eine Suspension von MgO wird keiner der Cyanacetylharnstoffe deutlich gelöst. Bei Zugabe von NH_3 oder MgO zur h. Lsg. der offenen Harnstoffe scheidet sich aber nach kurzer Zeit beim Methyl- und Dimethylderivat die freie cyclische Verb. ab; beim Harnstoffderivat läßt sich eine Umwandlung durch die Nitrosork. erkennen. — Dieses Verhalten zeigt eine gradweise abgestufte Übereinstimmung mit der angedeuteten Einw. der Alkalisalze schwacher Säuren. Cyanacetylmethylharnstoff wird selbst durch das ganz neutrale Natriumnitrit umgelagert. Stets kann das Reagens, namentlich NH_3 u. MgO in geringerer als äquivalenter Menge angewendet werden. Diese Tatsache, sowie die erforderliche höhere Temperatur zeigen, daß eine intermediäre Salzbildung, wie sie bei der Einw. von konz. Lauge erfolgt, im vorliegenden Falle ausgeschlossen ist, und daher auch bei der TRAUBEschen Methode nicht die angenommene Rolle spielen kann. — Des weiteren ergab sich, daß Cyanacetylharnstoff durch molekulare Mengen freien Alkalihydroxyds ($^1/_{10}$-n.) in der Kälte sehr leicht vollständig verseift wird. NH_3 u. MgO bewirken beim Erhitzen größtenteils Verseifung; doch tritt zum Teil Umlagerung ein. Weniger rasch erfolgt beim Methylderivat bei Zimmertemperatur die Spaltung; in der Wärme tritt auch hier neben 80% Verseifung teilweise Umlagerung ein. NH_3 sowie MgO wirken beim Erwärmen stark umlagernd, während Verseifung nur in untergeordnetem Maß eintritt. — Von diesen beiden, als unabhängig nebeneinander erkannten Rkk., Verseifung und Ringschließung, erfolgt die erste beim Cyanacetylharnstoff leichter als bei seinen Alkylderivaten, die zweite umgekehrt leichter bei letzteren. Arbeitet man nicht nach TRAUBE mit konz., überschüssigem Alkalihydroxyd, so ist beim Harnstoff- und Methylharnstoffderivat stets Erhitzen nötig. Hierdurch aber wird die Geschwindigkeit der Verseifung so gesteigert, daß daneben eine Umlagerung

überhaupt nicht mehr (Harnstoff) oder nur in untergeordnetem Maße (Methylharnstoff) eintreten kann. Je mehr die Geschwindigkeit der Umlagerung gegenüber der der Verseifung wächst, desto leichter gelingt es, mit ganz schwach alkalischen, selbst neutralen Agenzien die Rk. zu bewirken. Falls diese Rk. im Grunde dieselbe ist, wie die Einw. von Natriumäthylat auf Cyanessigsäureester, bezw. -nitril u. die verschiedenen Harnstoffderivate, so wird man zur Erklärung des Umlagerungsmechanismus genötigt sein, zunächst an die Additionsfähigkeit der Nitrilgruppe zu denken, die in diesem Fall nicht nur Natriumäthylat, sondern auch in wss. Lsg. die verschiedenen alkal. Agenzien zu addieren imstande sein müßte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 532—40. 22/2. [24/1.] Berlin. Wiss. Privatinstitut v. Dr. PAUL HOERING.).

JOST.

L. Bouveault und **R. Locquin**, *Synthesen mit Hilfe der Adipinsäuremethyl- und -äthylester. Cyclopentanoncarbonsäuremethylester*, aus Adipinsäuremethylester und Natriumamid in Gegenwart von Ä. oder Bzl., farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch, Kp_{19}. 105°, D^{4}_{0}. 1,145; *Semicarbazon*, Krystalle, F. 167°. — *Methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester*, aus der Na-Verb. des Cyclopentanoncarbonsäureesters und CH_3J in der Kälte, Kp_{15}. 105—106°, D^{4}_{0}. 1,103, unl. in den Alkalien, bildet keine Kupferverb.; *Semicarbazon*, Blättchen, F. 187°. — *α-Methyladipinsäuremethylester*, aus Methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester und Na-Methylat in Ggw. von Holzgeist, Kp_{10}. 112—114°, D^{4}_{0}. 1,054; *Diamid*, weiße, wl. Krystalle, F. 186,5°. — *γ-Methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester*, aus α-Methyladipinsäuremethylester und Na-Amid, Kp_{19}. 113—114°; *Semicarbazon*, F. 118°. Die Isopropylierung dieses Esters ist eine unvollkommene und von einer teilweisen Ringöffnung begleitet.

α-Methyladipinsäureäthylester, aus α-Methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester und Na-Äthylat, Kp_{15}. 132—134°, D^{4}_{0}. 1,010. — *γ-Methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester*, aus dem α-Methyladipinsäureester und Na-Amid, farblose Fl., Kp_{13}. 105°, D^{4}_{0}. 1,057; Semicarbazon krystallisiert nicht. — *γ-Methyl-α-isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester*, Kp_{10}. 123—124°, zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in K_2CO_3, A. und *Methylisopropylcyclopentanon*, Fl. von campherartigem Geruch, Kp. 181°, identisch mit *Dihydrophoron; Semicarbazon*, F. 210°; *Oxim*, Fl., Kp_{22}. 127°. — *α-Methyl-α'-isopropyladipinsäureäthylester*, aus dem γ-Methyl-α isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester u. Na-Äthylat in Ggw. von absol. A. bei 150°, Kp_{14}. 144—146°. — *α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure*, Krystalle aus Bzl. oder verd. Ameisensäure, F. 110—111°, Kp_{14}. 215—220°, krystallisiert langsam und unvollständig.

α-Isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester, Kp_{17}. 141—143°, schwer rein zu erhalten; *Semicarbazon*, F. 141—142°. Liefert bei der Verseifung durch alkoh. Kalilauge *α-Isopropyladipinsäure*, F. 66—67°, Kp_{13}. 222°, neben etwas *α-Isopropylcyclopentanon*, Fl. von ziemlich angenehmem, campherartigem Geruch, Kp. 174°; *Semicarbazon*, F. 200—201°, wl. in absol. A. *α-Isopropyladipinsäureäthylester*, Kp_{17}. 148—149°, D^{4}_{0}. 0,9876. — *γ-Isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester*, aus dem α-Isopropyladipinsäureäthylester und Na-Amid, Kp_{14}. 132—136°, D^{4}_{0}. 1,028. — *α-Methyl-γ-isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester*, Kp_{12}. 128—129°, D^{4}_{0}. 1,027. — *Neutraler Acetol-α-methyladipinsäureester* (LOCQUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1274; C. **1904**. II. 93), Kp_{19}. 230°; *Disemicarbazon*, F. 157—160° unter Zers., wl. — *Neutraler Acetol-α-methyl-α'-isopropyladipinsäureester*, Kp_{12}. 230°; *Disemicarbazon*, F. 162° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 138—39. [20/1.*].)

DÜSTERBEHN.

L. Bruner u. **J. Dłuska**, *Chemische Dynamik der Bromierung des Toluols*. Die Vff. haben den zeitlichen Verlauf der Einw. des Broms auf Toluol, sowohl mit

Rücksicht auf die Geschwindigkeit dieses Vorganges, wie auch auf die B. der isomeren Substitutionsprodd. untersucht. Die betreffenden Verss. wurden in der früheren Art u. Weise (BRUNER, Ztschr. f. physik. Ch. 41. 514; C. 1901. II. 160; 1902. I. 1311; 1902. II. 925) in zugeschmolzenen Röhrchen beim Lichtabschluß ausgeführt. Die verbrauchten Brommengen wurden titrimetrisch u. das sich bildende Benzylbromid durch Fällen desselben mit $AgNO_3$ bestimmt.

Die Bromierung des Toluols wurde in genügender Verdünnung als monomolekulare Rk. erkannt; die beiden Nebenrkk.: Kern- u. Seitensubstitution erwiesen sich als unabhängige, nicht gekoppelte Rkk. In kons. Lagg. entsprach der Verlauf einer katalytisch stark verzögerten Rk. Den hemmenden Einfluß übte der sich bildende HBr, welcher mit Brom Tribromwasserstoffsäure bildet u. somit die Konzentration des freien Br vermindert. Auch wird die Verteilung des Br auf den Benzolkern u. die Seitenkette derart durch seine Konzentration beeinflußt, daß mit steigender Verdünnung die Benzylbromidbildung zunimmt. Bei großen Verdünnungen wird aber das Verhältnis zwischen gebildetem Benzylbromid u. den Bromtoluolen ziemlich konstant.

Die Verteilung des Br auf beide Nebenrkk. wurde bei 0, 10, 35, 45, 58,5 und teilweise auch bei 74° studiert u. ihr Verhältnis von einer bestimmten Verdünnung aus von der Konzentration unabhängig gefunden. Demnach konnten die Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenrkk. berechnet werden. Sie erwiesen sich ganz verschieden: Die Kernsubstitution hatte einen kleinen Temperaturkoeffizienten, der in dem am genauesten untersuchten Temperaturgebiete von 10—35° nur 1,3—1,5 betrug. Die Seitensubstitution zeigte einen bedeutend größeren Temperaturkoeffizienten, der meistenteils über 4 lag. Bei höheren Temperaturen tritt in dem monomolekularen Verlauf der Rk. eine Störung in dem Sinne ein, daß die Geschwindigkeitskonstanten stark aufsteigen. Bei 45° war die Reaktionsgeschwindigkeit in verd. Lagg. größer als in kons., was mit der reinen Fassung des Massenwirkungsgesetzes unvereinbar ist.

Weiter haben Vff. den katalytischen Einfluß des Jods (eigentlich des Jodbromids) auf die Reaktionsgeschwindigkeit u. die Bromverteilung untersucht u. fanden, daß die *Kernsubstitution durch Bromjod* beschleunigt wird, und zwar nimmt die Geschwindigkeit der katalysierten Rk. dem Quadrate der HBr-Konzentration proportional zu. Bei niederen Temperaturen gilt diese Gesetzmäßigkeit in ziemlich weiten Konzentrationsgrenzen, aber schon bei 35° versagt sie. Der Temperaturkoeffizient der katalysierten Rk. erwies sich auffallend klein, in dem Temperaturintervall 0—25° betrug er ca. 1,0—1,2.

Die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenrkk. in Verbindung mit der außerordentlichen photochemischen Empfindlichkeit der Seitenkettensubstitution führten Vff. zu der Annahme, daß die Seitenkettensubstitution vorwiegend durch Brommolekel, dagegen die Kernsubstitution durch die reaktionsfähigeren freien Bromatome (Ionen) bewirkt wird. Wäre diese Annahme richtig, dann müßte in nichtionisierenden Lösungsmitteln das Verhältnis der beiden Nebenreaktionen unverändert bleiben, dagegen in ionisierenden die Kernsubstitution vorwalten. Tatsächlich zeigte es sich auch, daß in Tetrachlorkohlenstofflagg. sowohl der monomolekulare Reaktionstypus, wie auch die Verteilung des Broms bei allen untersuchten Temperaturen (25—45°) unverändert blieb. Dabei war die Geschwindigkeitsverminderung der Verminderung der Toluolkonzentration annähernd proportional. In Nitrobenzollagg. dagegen war der ganze Reaktionsverlauf total verändert. Aus einer monomolekularen wurde die Rk. annähernd trimolekular u. in den Reaktionsprodd. ließ sich bei 25—35° kein Benzylbromid nachweisen; bei 74° wurde seine Ausbeute von 100% auf ca. 19% heruntergedrückt. Das Vorwalten der Kernsubstitution in Nitrobenzollagg. kann nur damit zusammenhängen, daß in

diesem Lösungsmittel sowohl Brom wie auch Tribromwasserstoffsäure in Bromionen dissoziiert werden (siehe folgendes Ref.).

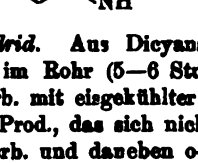
Zum Schluß haben Vff. noch die seitensubstituierende Photobromierung des Toluols in verschiedenen Lagg. qualitativ untersucht. Träge, assoziierende Lösungsmittel wirkten günstig auf die Photobromierung, dagegen dissoziierende Medien, wie Nitrobenzol, Amylalkohol u. Essigsäure, hatten dieselbe in höchstem Grade gehemmt. Optische Schutzwirkungen wurden dabei nicht beobachtet. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 691—730. 24/2. 1908. [8/7. 1907.] Krakau. Univ.-Lab.)

v. ZAWIDZKI.

L. Bruner, *Über die elektrolytische Leitfähigkeit von Brom und Jod in Nitrobenzollösungen.* Die Eigentümlichkeiten des Bromierungsvorganges des Toluols in Nitrobenzollösungen (siehe vorstehendes Ref.) hatten den Vf. veranlaßt, die elektrolytische Leitfähigkeit des Broms in diesem Lösungsmittel zu untersuchen. Aus den vorläufigen, in dieser Richtung angestellten Verss. ergab sich, daß sowohl Brom, wie auch Jod in Nitrobenzol eine beträchtliche elektrolytische Leitfähigkeit aufweisen, die jedoch bedeutenden zeitlichen Veränderungen unterworfen ist. In Tetrachlorkohlenstoff ergab Brom keine meßbare Leitfähigkeit, u. ebenso Jod in Toluollösungen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 731—38. 24/2. 1908. [8/7. 1907.] Krakau. Univ.-Lab.)

v. ZAWIDZKI.

Gustav Heller, *Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und Homologe.* (Zweite Mitteilung.) Die vorliegende Arbeit bildet eine Ergänzung der früher (LIEBIGs Ann. **332**. 247; C. **1904**. II. 698) mitgeteilten Verss. Die einfachste Rk. zwischen Dichloressigsäure und aromatischen Basen, die B. der Verb. $COOH \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$ ist bisher nicht beobachtet worden, vielmehr tritt stets Umlagerung ein. Halbseitige Umlagerung zur Verb. I. erfolgt wahrscheinlich bei *o-Toluidin* und *m-Xylidin-1,2,3;* beiderseitige Umlagerung zur Verb. $COOH \cdot CH \cdot (C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ ist beim *p-Xylidin* nachgewiesen. Bei *Anilin*, *m-Toluidin* u. *o-Xylidin-1,2,3* entsteht wahrscheinlich zuerst $COOH \cdot CH{=}N \cdot C_6H_5$, und dieser Körper liefert dann durch Umlagerung die Verb. II. Mit *p-Toluidin*, *m-Xylidin-1,3,4*, *m-Xylidin-1,3,5* und *o-Xylidin-1,2,4* entsteht dagegen zuerst $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot NH \cdot C_6H_5$, und dies liefert durch HCl-Abspaltung die Verb. III.

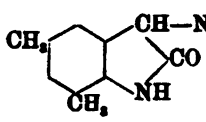
I. $COOH \cdot CH<^{NH \cdot C_6H_5}_{C_6H_4 \cdot NH_2}$ II. $COOH-C-C_6H_4(NH_2)^3$ $COOH-C-C_6H_4(NH_2)^3$ III. 

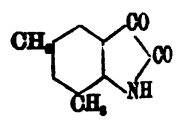
Experimenteller Teil. *Stilbendicarbonsäureanhydrid.* Aus Dicyanstilben mit 10 Tln. Eg. und 1½ Tln. kons. Salzsäure bei 185° im Rohr (5—6 Stunden). Krystalle aus A. u. W., F. 157°. Nitriert man diese Verb. mit eisgekühlter, farbloser HNO_3 (D. 1,52), so entsteht ein nicht einheitliches Prod., das sich nicht zerlegen läßt, aber nach der Oxydation vorwiegend p-Nitroverb. und daneben o-Nitroverb. enthält und bei der Reduktion *p,p-Diaminostilbendicarbonsäure* liefert. Die noch nicht bekannte m,m-Diaminostilbendicarbonsäure wurde auf folgendem Wege erhalten. *m-Nitrobenzylcyanid*, $C_9H_6O_2N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus 10 g m-Nitrobenzylchlorid mit 45 g A. und 2 g KCN in 4 g W. bei 50—60°. Krystalle aus Ä. + Lg., F. 61—62°, ll. in A., Ä., Bzl., sll. in Chlf., wl. in Lg. — *m,m-Dinitrodicyanstilben*, $C_{16}H_{10}N_4O_4$ (IV.). Aus einer eiskalten Lsg. von 4,8 g m-Nitrobenzylcyanid in 24 g Methylalkohol mit 7,7 g Jod in 25 g Ä. und dann mit 1,6 g Na in 16 g Methylalkohol. Stäbchen oder sechsseitige Plättchen, F. 233°, swl. in h. A., Chlf., Eg., sll. in h. Aceton. — *m,m-Diaminodicyanstilben*, $C_{16}H_{12}N_4$. Aus der Nitroverb. in h. Eg. mit der berechneten Menge Zinnchlorür in kons. Salzsäure.

Orangegelbe, gebogene und verschlungene Fäden aus A., F. 187°, l. in h. Bzl., Chlf., wl. in Lg. — Chlorhydrat. Farblos, wl. in W. — *m,m-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid*, $C_{16}H_6O_7N_2$. Aus 1 g m,m-Dinitrodicyanstilben mit 15 g Eg. und 1,5 g kons. Salzsäure bei 185—190° im Rohr (6 Stdn.). Farblose Nadeln, F. 249 bis 249,5°, wl. in h. A., sll. in h. Aceton u. Eg. — *m,m-Azoxystilbendicarbonsäureanhydrid*, $C_{16}H_6O_4N_2$. Aus 1,4 g Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid in W. mit der zur Lsg. nötigen Menge NaOH, durch Reduktion mit 10 g Ammoniak u. Zinkstaub. Gelbes Pulver, swl. in allen Lösungsmitteln, unl. in Salzsäure, l. in Soda. Sintert von 245° an unter Zers. Reduktion der Nitroverb. in saurer Lsg. gelang nicht. — *m,m-Diaminostilbendicarbonsäureanhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$. Aus m,m-Diaminodicyanstilben mit alkoh. KOH beim Erhitzen. Hellrote Aggregate (aus Äthylenbromid), swl. in fast allen Lösungsmitteln. Ließ sich nicht völlig reinigen. o,o-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür *o,o-Azoxystilbendicarbonsäureanhydrid*, $C_{16}H_6O_4N_2$ (nicht die Diaminoverb vgl. l. c.). Gelbe, unl. Verb. Bis 270° unverändert. — Na-Salz. Gelbe Nadelbüschel. m-Toluidin liefert mit Dichloressigsäure anscheinend Diaminodimethylstilbendicarbonsäure und deren Toluidid, doch gelang die Reindarstellung dieser Verbb. nicht.

Einw. von Dichloressigsäure auf m-Xylidin-1,3,4 (teilweise mitbearbeitet von P. Leyden). Neutralisiert man 19,5 g Dichloressigsäure mit KOH u. erhitzt mit W., 21 g Natriumacetat und 37,2 g m-Xylidin 24 Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht *m-Xylido-2,4-dimethyloxindol*, $C_{18}H_{20}ON_2$ (V.). Schwach fleischfarbene Nadeln aus Toluol. Färbt sich über 220° dunkel, F. gegen 234°, wl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in starker Salzsäure. Die alkoh. Lsg. reduziert ammoniakal. $AgNO_3$. — *2,4-Dimethylisatin*, $C_{10}H_9O_2N$ (VI.). 7 g der vorstehenden

IV. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CN$ (Cl) / $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CN$ (Cl)

V. 

VI. 

Oxindolverb. werden in 140 g Eg. mit 4 g Brom in 25 g Eg. versetzt u. dann erhitzt. Gelbliche Nadeln aus Bzl. Blätter oder Stäbchen aus verd. Eg., F. 243°. Gibt Indopheninrk., wl. in A. und Ä., ll. in Chlf., wl. in Lg., l. in Alkali. — *Brom-m-xylido-2,4-dimethyloxindol*, $C_{18}H_{19}ON_2Br$. Wird wie die vorstehende Verb., aber ohne Erwärmen dargestellt. Farblose Nadeln aus Toluol, F. gegen 215°. Färbt sich gegen 185°, wl. in A. und Chlf. — *2,4-Dimethylisatinphenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}ON_3$. Aus der Isatinverb. u. Phenylhydrazin in verd. Eg. Hellgelbe Nadeln aus viel absol. A., F. 272°, wl. in h. Bzl. und Lg., sll. in Chlf.

Dichloressigsäure und m-Xylidin-1,3,5 liefert *3,5-Xylido-3,5-dimethyloxindol*, $C_{18}H_{20}ON_2$. Nadeln aus Äthylenbromid, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. 250° unter Rotfärbung. — *3,5-Dimethylisatin*, $C_{10}H_9O_2N$. Aus 1,4 g Xylidodimethyloxindol in Eg. mit 1,3 g Jod beim Erwärmen. Gelbe Nadeln aus Xylol, F. 238—239°, wl. in h. W., Bzl., sll. in A. Gibt langsam Indopheninrk., doch geht die Farbe nur bis Grün. — *3,5-Dimethylisatinphenylhydrazin*, $C_{16}H_{15}ON_3$. Aus dem Isatin und essigsauren Phenylhydrazin in A. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 238—239°, ll. in h. Bzl., Eg.

Dichloressigsäure und p-Xylidin (teilweise mitbearbeitet von P. Leyden). Diese Verbb. liefern bei gleicher Behandlung *Diaminodi-p-xylylessigsäure*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $[(NH_2)^4(CH_3)^{2,6}C_6H_2—]_2CH \cdot COOH$. Farblose Krystallkörner, F. 245°. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{22}O_2N_2, 2HCl$. Feine Nadeln. — Sulfat, $C_{18}H_{22}O_2N_2, H_2SO_4$. Feine Nädelchen, wl. in W. — *Dibenzoylaminodi-p-xylylessigsäure*, $C_{32}H_{30}N_2O_4$ = $[(C_6H_5 \cdot CONH)(CH_3)_2C_6H_2—]_2CH \cdot COOH$. Aus der sodaalkal. Lsg. der Aminosäure mit Benzoylchlorid. Mkr. Nädelchen aus Chlf. + PAe., F. 182—183°, wl. in h. Toluol,

all. in Eg. und Chlf. — *Di-p-xylylessigsäurediazo-β-naphthol*, $C_{36}H_{32}O_4N_4$ = $[(HOC_{10}H_6N_2)(CH_3)_2C_6H_3—]_2CH·COOH$. Aus 1 g des salzsauren Salzes der Aminosäure mit 2 Mol. Nitrit und Kombinieren der Diazoniumlsg. mit 0,87 g β-Naphthol und 2 g KOH in 20 g Wasser. Es fällt ein scharlachrotes Salz, das mit Mineralsäure zers. wird. Rote, bronzeglänzende Nadeln aus Chlf. + Lg. Erweicht bei ca. 195°, swl. in A.

In einer Nachschrift polemisiert der Vf. gegen eine kürzlich (S. 456) erschienene Arbeit von OSTROMISSLENSKY. (LIEBIGs Ann. **358**. 349—73. 29/1. 1908. [15/12. 1907.] Erlangen u. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ. u. Lab. v. BECKMANN.) POSNER.

D. Alexandrow, *Über die Salze und Ester des Hexanitrodiphenylamins*. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 330; C. **1907**. I. 880) hat gezeigt, daß Nitrophenole bei der Salz- u. Esterbildung 3 Reihen von Verbb. geben können: 1. Farblose Verbb., welche der Leukoform entsprechen (I.) und gefärbte Syn- u. Antiaciverbb. (III. u. II.). Vf. versucht nun zu zeigen, daß auch andere Pseudosäuren, welche farbige Salze liefern, ähnliche Reihen von Verbb. bilden müssen, z. B. *Hexanitrodiphenylamin:*

I. $C_6H_2(NO_2)_3·NH·C_6H_2(NO_2)_3$;

II. $C_6H_2(NO_2)_3·N(NOMe)·C_6H_2(NO_2)_3$ (?); III. $C_6H_2(NO_2)_3·N(MeON)·C_6H_2(NO_2)_3$ (?).

In der Tat läßt sich konstatieren, daß die Leukoform der freien Pseudosäure und der Pseudosäureester existiert; weiter konnten zwei Reihen von Salzen dargestellt werden, entsprechend den Syn- und Antiaciformen. Die Repräsentanten der einen Reihe sind von roter, diejenigen der anderen von violetter Farbe. Die Existenz eines gefärbten Esters der Aciform konnte nur auf indirekte Weise ermittelt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1391—95. 29/1. 1908. [11/6. 1907.].)
LUTZ.

Thomas Slater Price und **Douglas Frank Twiss**, *Über die elektrolytische Darstellung von Disulfiden*. I. Teil. *Dibenzyldisulfid und Diäthyldisulfid*. Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1907**. I. 331. — In einer Zelle ohne Diaphragma betrug die Ausbeute an Dibenzyldisulfid gegen 80% der Theorie. Wurde die Thiosulfatverb. in den Anodenraum einer geteilten Zelle gebracht, entstand kein Disulfid; im Kathodenraum wurde die gewöhnliche Ausbeute erhalten. Die B. des Disulfids erfolgt also durch Reduktion an der Kathode unter B. von HSO_3'-Ionen nach $2C_6H_5·CH_2·S·SO_3' + 2H \longrightarrow (C_6H_5·CH_2)_2S_2 + 2HSO_3'$. Bei Anwendung der äquivalenten Menge Na_2CO_3 und Pt- oder Pb-Kathoden wurde kein Mercaptan gebildet. Es scheint, daß sich zwei Reste $C_6H_5·CH_2·S·$, wenn die Bindung der beiden S-Atome im *benzylthioschwefelsauren* Natrium gebrochen ist, miteinander vereinigen, bevor Reduktion zum Mercaptan stattfindet. — Diese Resultate führen zur Formel $NaO·SO_2·SC_2H_5$ für *äthylthioschwefelsaures Natrium*, aus welcher die Formel $NaO·SO_2·SNa$ für *thioschwefelsaures Natrium* folgt. Die Formel $(NaO)_2S<^{S}_{O}$ von GUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1728. 3270; **39**. 509; **40**. 3614; C. **1905**. I. 1524; II. 1620; **1906**. I. 893; **1907**. II. 1584; vgl. auch S. 921. Der Ref.!) steht mit diesen Resultaten nicht im Einklang und führt zur Formel $OS(ONa)_2$ für Natriumsulfit statt der allgemein angenommenen Formel $Na·SO_2·ONa$. Die Beobachtungen von GUTMANN lassen sich jedoch ebensogut durch die MENDELEJEWsche Formel für *tetrathionsaures Natrium*, $NaO·SO_2·S·S·SO_2·ONa$, als durch die GUTMANNsche erklären. Bei Zers. desselben durch Alkalien (Abspaltung von 2 S-Atomen) treten die beiden Reste $·SO_2·ONa$ nicht zu Dithionat zusammen,

sondern reagieren höchst wahrscheinlich (vgl. auch FRIESSNER, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 265; C. 1904. I. 1391) nach der Gleichung:

$$2\,SO_2 \cdot ONa + 2\,NaOH = Na_2SO_3 + H_2O + O.$$

Das erklärt gleichzeitig, warum in GUTMANNs Gleichungen 2 Mol. Alkali nötig sind. Der entstehende freie O oxydiert dann 1 Mol. des entstehenden Natriumsulfits zu Natriumsulfat in:

$$Na_2S_4O_6 + 2KCN + 2NaOH = 2KCNS + Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + H_2O,$$

und die Einw. von trithionsaurem Natrium auf Natriumarsenit in alkal. Lsg. nach: $Na_2S_3O_6 + 2\,Na_2AsO_3 + 2\,NaOH = 2\,Na_2SO_3 + Na_2AsSO_3 + Na_3AsO_4 + H_2O$ steht auch im Einklang mit der Formel $NaO \cdot SO_2 \cdot S \cdot SO_2Na$ für trithionsaures Natrium.

Experimenteller Teil. Einzelheiten siehe im Original. — Es wurde eine kons. wss. Lsg. (5 g in 30 ccm W.) von $Na \cdot SO_3 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5$, in welcher eine äquivalente Menge (3,16 g) Na_2CO_3 aufgelöst war, bei 60—70° und mit 50% mehr als der theoretischen Stromdichte (theoretisch 0,593 Ampèrestunden) elektrolysiert mit einer kathodischen Stromdichte von etwa 1 Amp. per qdm; ähnlich wird Diäthyldisulfid hergestellt. Statt des isolierten Natriumbenzylthiosulfats konnte mit guten Resultaten auch das beim Erhitzen von alkoh. Benzylchloridlsg. mit wss. $Na_2S_2O_3$-Lösung erhaltene Gemisch elektrolysiert werden, in geteilter Zelle, mit Na_2CO_3 als Anodenflüssigkeit. Ausbeute 80% der Theorie bei beständigem Rotieren der Kathode bei Dibenzyldisulfid, 50% bei dem Gemisch von Äthyljodid und $Na_2S_2O_3$. — *Benzyldisulfid*, Krystalle (aus A.), F. 171°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 263. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 2021—31. Dez. 1907. Chem. Dep. Munic. Techn. School. Birmingham.) BLOCH.

H. Gorke, *Über die Leitfähigkeit von Pikrinsäurelösungen und die Beweglichkeit des H-Ions.* Es wird die Leitfähigkeit von Pikrinsäurelsgg. bis zu sehr großen Verdünnungen gemessen und die durch geringe Verunreinigungen (z. B. aus dem Glas) hervorgerufene schwache Alkalität des verwendeten Leitfähigkeitswassers jedesmal analytisch bestimmt und entsprechend in Rechnung gesetzt. Die Best. dieser äußerst geringen Mengen von Alkali geschieht, indem zu einer Probe so viel von einer gewogenen Menge einer kons. S. zugesetzt wird, daß der Neutralitätspunkt erreicht wird. — Die Messung der Leitfähigkeiten der *Pikrinsäure*lsgg. selbst geschah sehr sorgfältig u. unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln. Es werden Konzentrationen von $m = 0{,}05$ bis $m = 0{,}001$ bei 0, 18 und 25° gemessen. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit ergibt sich graphisch u. nach der KOHLRAUSCHschen Formel: $\Lambda_0 - \Lambda = P\sqrt{m}$ bei 18° zu 346; bei 25° zu 384. P der obigen Formel ist bei 18° 221,4; bei 25° 236. Dem OSTWALDschen *Verdünnungsgesetz* folgen die Zahlen durchaus nicht, woraus wieder zu schließen ist, daß bei starken Elektrolyten, wie Pikrinsäure, die Leitfähigkeit kein Maß für den Dissoziationsgrad ist.

Messungen der Leitfähigkeiten von Lsgg. von *Natriumpikrat* in dem gleichen Konzentrationsbereich ergeben für den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei 18° 69,5, bei 25° 81,8. Danach beträgt die Beweglichkeit des *Pikrations* bei 18° 26, bei 25° 30,7. Aus diesen und den Werten für Pikrinsäure ergibt sich die Beweglichkeit des *Wasserstoffions* bei 18° zu 320, bei 25° zu 353, der Temperaturkoeffizient also zu 0,0148. Diese Werte stellen einen unteren Grenzwert dar, und der maximale Fehler beträgt ca. 1%. Gegenüber den anderen Messungen anderer Autoren zeigen die Messungen des Vfs. erhebliche Abweichungen; die erhaltenen Werte sind etwa 3% niedriger als die von NOYES und SAMMET (Ztschr. f. physik.

Ch. **43**. 49; C. **1903**. I. 912) bestimmten. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 495—502. 21/1. Leipsig. Chem. Lab. der Univ.) BRILL.

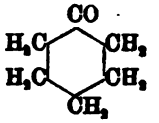
J. Bougault, *Einwirkung von nascierender unterjodiger Säure (Jod und Natriumcarbonat) auf einige Säuren der allgemeinen Formel $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ ($R = C_6H_5$, mehr oder weniger substituiert)*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 398; C. **1906**. II. 1117.) Die ungesättigten SS., deren Doppelbindung sich in β,γ- oder γ,δ-Stellung befindet, liefern bei der Einw. von Jod auf die wss. Lsg. ihrer Alkalisalze jodierte Lactone. In Ggw. von überschüssigem Na_2CO_3 nimmt nun, wie Vf. gefunden hat, die Lactonbildung in dem Maße ab, wie der Sodaüberschuß steigt, um schließlich gleich Null zu werden. So geht die *Phenylisocrotonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, bei der Einw. von Jod auf die stark verd., wss. Lsg. in Ggw. von überschüssiger Soda in *Benzoylacrylsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$, über. Durch alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird die Benzoylacrylsäure (v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 885) zu Benzoesäure und Oxalsäure oxydiert, durch Na-Amalgam zu *Phenyl-γ-oxybuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, reduziert. HBr und HCl liefern Additionsprodd. vom F. 119, bezw. 114°, von denen das erstere durch Zn und Essigsäure zu *Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, reduziert wird. — *p-Methoxyphenylisocrotonsäure* liefert unter den gleichen Bedingungen eine gelbe, wasserfreie S. vom F. 131°, in der die *p-Methoxybenzoylacrylsäure* vorliegen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 140—42. [20/1.*].) DÜSTERBEHN.

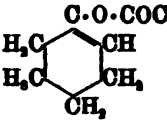
A. Faworski u. J. Borgman, *Zur Frage über isomere Umwandlungen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1218—32. — C. **1908**. I. 363.) LUTZ.

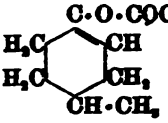
C. Mannich und **V. H. Hâncu**, *Über die Tautomerie cyclischer Monoketone*. Während gewisse cyclische Tri- und Diketone, z. B. Phloroglucin und Dihydroresorcin, leicht desmotrop reagieren, ist die Neigung zum *Übergang in die Enolform* bei den *cyclischen Monoketonen* nicht sehr groß; doch ist Vffn. bei der Fortführung der Verss. MANNICHs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1594; C. **1906**. II. 48) über die Tautomerisation des Cyclohexanons der Nachweis gelungen, daß beim andauernden *Erhitzen mit Säureanhydriden* alle einkernigen Ketone — wenigsten bis zu einem bestimmten Betrage — in Enolester übergehen. Hierzu bedurfte es in den meisten Fällen allerdings einer recht energischen Einw., und auch dann überstieg die Ausbeute nur beim Cyclohexanon selbst 50%, während sie bei dessen Methylderivaten, sowie beim Menthon nur annähernd diesen Betrag erreichte u. beim Cyclopentanon und Cycloheptanon sehr erheblich zurückblieb. Bei aliphatischen Ketonen war dagegen durch Erhitzen mit Säureanhydriden überhaupt keine Umwandlung in die Enoldesmotropen zu erzielen. Ebenso erfolglos blieben Verss., aus den cyclischen Monoketonen durch Behandeln mit Methyljodid, Dimethylsulfat oder Diazomethan, Äther der entsprechenden Enole zu gewinnen. — Der *Campher*, der ein Doppelringsystem enthält, reagierte mit Säureanhydriden überhaupt nicht. — Beim *Verseifen der Enolester* wurden die ursprünglichen Ketone zurückerhalten; die Oxydation der Ester mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. ergab, wie bei den Ketonen selbst, zweibasische SS. $HOOC \cdot (CH_2)_x \cdot COOH$ (vgl. hierzu auch das folgende Ref.). — Die in den Estern anzunehmende Doppelbindung ließ sich weder mit Brom, noch mit Bromwasserstoff scharf nachweisen: im ersteren Fall wurde die Chlf.-Lsg. des Halogens zwar rasch entfärbt, doch trat schon, bevor 2 Atome Halogen aufgenommen waren, lebhafte Entw. von HBr ein; die Einw. letzterer S. auf die Enolester bestand im wesentlichen in einer Verseifung, worauf sich dann zwei (oder wahrscheinlich auch mehr) Mol. des regenerierten Ketons miteinander kondensierten.

Aus 30 g *Cyclohexanon* (I.), 90 g Acetanhydrid u. 18 g Natriumacetat wurden

durch 50-stdg. Kochen 20,2 g *Cyclohexen-(1-)olacetat-(1)* (II.) als angenehm fruchtätherartig riechendes Öl erhalten, das bei der Einw. von HNO_3 *Adipinsäure*, $HOOC\cdot(CH_2)_4\cdot COOH$, lieferte und bei der Behandlung mit HBr in Eg. in das schon von WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2965; **40**. 70; C. **97**. I. 320; **1907**. I. 562) u. MANNICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 157; C. **1907**. I. 563) auf anderem Wege dargestellte *Keton* $C_{12}H_{18}O$ überging. — 20 g *p-Methylcyclohexanon* ergaben, auf dieselbe Weise wie die niedere Homologe acetyliert, 11 g *1-Methylcyclohexen-(3-)olacetat-(4)* (III.); fruchtätherartig riechendes Öl; Kp. 191—192°; bei der Oxydation

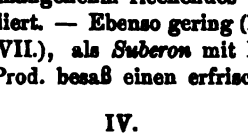
I. 

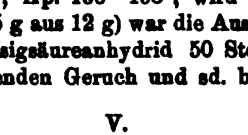
II. 

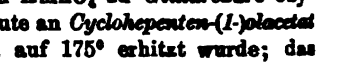
III. 

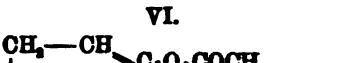
mit $KMnO_4$ entsteht *β-Methyladipinsäure*, $C_7H_{12}O_4$. — Bei der Einw. von HBr in Eg. verloren 2 Mol. Keton 1 Mol. H_2O unter B. eines *Ketons* $C_{14}H_{22}O$ vom Kp_{15} 157—159°. — *Oxim*, $C_{14}H_{23}ON$. Krystalle, sintert bei 155° und ist bei 164° völlig geschm. — Aus 10 g *o-Methylcyclohexanon* wurden 5 g *1-Methylcyclohexen-(1- oder -2-)olacetat-(2)*, $C_9H_{14}O_2$, erzielt; angenehm riechende Fl.; Kp. 185—186°. — Die gleiche Ausbeute wurde bei der Darst. des *1-Methylcyclohexen-(2- oder -3-)olacetats* aus dem *m-Methylcyclohexanon* erreicht; angenehm riechende Fl., Kp. 195—196°.

Will man aus dem *Menthon* eine 50%ig. Ausbeute an *1-Methyl-4-methoäthylcyclohexen-(2- oder -3-)olacetat* (IV., bezw. V.) erhalten, so muß man mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 50 Stdn. im Rohr auf 240° erhitzen. Die Hauptmenge des Acetats ist dann in der Fraktion von 220—222° enthalten, aus der noch beigemischtes Menthon in Form seines Semicarbazons entfernt wird. Das Enolacetat ist ein angenehm, aber nur schwach und nicht menthonartig riechendes Öl; Kp_{11}. 98°. Bei Anwendung eines *l*-Menthons mit $[\alpha]_D$ = —22,4° drehte der Ester im 2-cm-Rohr +13,3° und lieferte bei der Verseifung mit alkoh. Kali ein nunmehr ziemlich stark rechtsdrehendes Menthon mit $[\alpha]_D$ = +1,54° im 2-cm-Rohr; diese Umkehrung des Drehungsvermögens entspricht der Erfahrung, daß natürliches *l*-Menthon bei der Behandlung mit SS. allmählich in die *d*-Modifikation übergeht, und bringt den experimentellen Beweis für die Hypothese BECKMANNS, daß hierbei die Enolform des Ketons als Zwischenprod. auftreten dürfte. — Mit Benzoesäureanhydrid ist das Menthon noch weit schwerer zu enolisieren: Nachdem 10 g Keton mit 10 g Anhydrid 2 Tage im Rohr auf 250° erhitzt worden waren, ließen sich aus dem Prod. nur 1,5 g *1-Methyl-4-methoäthylcyclohexen-(2- oder -3-)olbenzoat*, $C_{17}H_{22}O_2$, gewinnen; ölige Fl. von schwachem Geruch; Kp_{20}. 200—202°. — 20 g *Cyclopentanon* lieferten nach 50-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Acetanhydrid auf 180° nur 3,5 g *Cyclopenten-(1-)olacetat-(1)* (VI.); eigentümlich, nicht unangenehm riechendes Öl, Kp. 156—158°; wird von $KMnO_4$ zu *Glutarsäure* oxydiert. — Ebenso gering (1,5 g aus 12 g) war die Ausbeute an *Cyclohepenten-(1-)olacetat* (VII.), als *Suberon* mit Essigsäureanhydrid 50 Stdn. auf 175° erhitzt wurde; das Prod. besaß einen erfrischenden Geruch und sd. bei 194—196°.

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

Als 10 g *Cyclohexanon* mit 20 g *Propionsäureanhydrid* 50 Stdn. erhitzt, dann

das unverbrauchte Anhydrid durch Schütteln mit Ammoniak unter Eiskühlung zerstört und unverändertes Keton mit Natriumdisulfit abgeschieden wurde, ergaben sich 2 g *Cyclohexen-(1-)ol-(1-)propionat*, $C_9H_{14}O_2$, als fruchtätherartig riechende, bei 195—197° sd. Fl. — Besondere Schwierigkeiten machte die Isolierung des mit Buttersäureanhydrid erhaltenen *Cyclohexen-(1-)ol-(1-)butyrats*, $C_{10}H_{16}O_2$ (fruchtätherartig riechendes Öl; Kp. 214—216°), da das Fettsäureanhydrid von W. nur langsam angegriffen, der Enolester von Alkalien aber leicht verseift wird; das mit $NaHSO_3$ geschüttelte und mit Na_2CO_3 gewaschene Prod. gab schließlich eine Fraktion vom Kp. 210—220°, aus welcher der Rest des Buttersäureanhydrids durch 1 Min. langes Kochen mit der 10-fachen Menge 7%ig. NaOH entfernt wurde. — *Aceton*, das mit *Essigsäureanhydrid* 2 Tage auf 220—240° erhitzt worden war, hatte sich partiell zu *Mesityloxyd* kondensiert, während sich die B. eines Enolacetats nicht nachweisen ließ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 564—75. 22/2. [12/2.] Berlin. Pharmaceut. Inst. d. Univ.) STELZNER.

C. Mannich und **V. H. Hâncu**, *Über die Darstellung von Adipinsäure aus Cyclohexanol.* Für die *Darst. von Adipinsäure*, $HOOC \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$, ist von MANNICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1595; C. **1906**. II. 48) das Tetrahydrophenolacetat (Cyclohexenolacetat, vgl. das voranstehende Ref.) und von ROSENLEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2202; C. **1906**. II. 420) das Cyclohexanon empfohlen worden; Vff. zeigen nun, daß auch das ebenfalls von POULENC FRÈRES zu beziehende *Cyclohexanol* (*Hexahydrophenol*), $C_6H_{11} \cdot OH$, für den gleichen Zweck gut brauchbar ist. Man löst 120 g kryst. Soda in 1 l W., gibt 60 g des Carbinols u. dann unter häufigem Umschütteln 270 g $KMnO_4$ in 5 l W. allmählich hinzu; nach 5 Tagen wird abfiltriert, das auf 500 ccm eingeengte Filtrat mit HCl neutralisiert und noch mit 120 g 38%ig. HCl vermischt. Es scheiden sich dann 71 g (= 80% der Theorie) Adipinsäure in Krystallen ab, die nach dem Auswaschen mit W. bereits den richtigen F. besitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 575. 22/2. [12/2.] Berlin. Pharmaceut. Inst. d. Univ.) STELZNER.

M. Kishner, *Über den Übergang des Azins des Methylcyclohexanons (1,3) in Methylcyclohexylhydrazin.* Als Ausgangsmaterial diente Methylcyclohexanon von SCHIMMEL & Co. vom Kp_{770}. 170—172° und α = +1,52° im 10 cm-Rohr. Das Ketazin wurde durch Einw. einer 50%ig. Lsg. von Hydrazinhydrat (45 g) auf das Keton (40 g) dargestellt. Nach 6 Stdn. scheidet man das *Azin des Methylcyclohexanons*, $C_{14}H_{24}N_2$ (I.), durch Sättigen der Fl. mit KOH ab; gelbliches Öl vom Kp_{124}. 230°, Kp_{100}. 220°, Kp_{21}. 187°; α für ein 10 cm-Rohr = —50,42—51,22°. In W. ist es wl., in verd. HCl l.; in dieser Lsg. findet beim Erhitzen ein glatter Zerfall der Verb. in Methylcyclohexanon u. Hydrazinchlorhydrat statt. Jedoch zeigt dieses Keton merkwürdigerweise ein größeres Drehungsvermögen als das Ausgangsmaterial: α = +12,20° (für 10 cm Rohrlänge); Kp_{752}. 169,5°; der Vf. meint, daß eine „Belebung" des Drehungsvermögens eintritt. Das Ketazin läßt sich leicht durch metallisches Natrium in absolutem A. zum *Methylcyclohexylhydrazon*

I. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$
CH_2—CH_2—C : N—N : C—CH_2—CH_2

II. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$
CH_2—CH_2—CH—NH—N : C—CH_2—CH_2

des Methylcyclohexanons (II.) vom Kp_{20}. 214° reduzieren; α = —26,54° (für 10 cm). Die Konstitution der Verb. wird dadurch bewiesen, daß diese beim Erhitzen mit verd. SS. leicht in Methylcyclohexanon und das Salz des *α-Methylcyclohexylhydrazins* (III.) zerfällt. Nebenher entsteht bei der Reduktion des Azins noch *Aminomethylcyclohexan* vom Kp. 154—155° und α = —1,70° (bei 10 cm). — Beim Zers.

von 20 g des Hydrazons $C_7H_{13}NHN : C_7H_{12}$ durch verd. Salzsäure in der Siedehitze erhält man 10 g des ursprünglichen Ketons u. 11 g Methylcyclohexylhydrazin (1,3) vom Kp_{750}. 209,5—210,5°; D^{20}_4. 0,9274; n^{20} = 1,4786; $[\alpha]_D$ = —9,66°:

$$C_7H_{13}NH \cdot N : C_7H_{12} + H_2O + HCl = C_7H_{13}NHNH_2Cl + C_7H_{12}O.$$

Das Hydrazin ist eine farblose, bei —20° erstarrende Fl., die in W. ll. ist, ammoniakalische Silberlsg. reduziert u. sich unter Abspaltung von N an der Luft überaus leicht oxydiert. Ein krystallinisches Salz konnte mit H_2SO_4, nicht jedoch mit HCl erhalten werden. Mit Benzaldehyd vereinigt sich die Base unter Wärmeausscheidung, weniger leicht mit Menthon. — Mit Phenylsenföl ist leicht eine entsprechende *Verbindung* $C_{14}H_{21}N_3S$ (IV.) in Täfelchen vom F. 135° zu erhalten. In Chlf. ist $[\alpha]_D$ = —17,66° für c = 3,767 und l = 10 cm. — Die Oxydation der Base durch Kaliumferricyanid geht schon in der Kälte unter Stickstoffausscheidung vor sich; es entsteht *Methylcyclohexan*, C_7H_{14}, vom Kp_{750}. 101°, D^{20}_4. 0,7714 und n^{20} = 1,4228. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1240—45. 29/1. 1908. [29/7. 1907.] Tomsk. Technol. Inst.) LUTZ.

III. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ / $CH_2—CH_2—CHNH \cdot NH_2$ IV. $CS<^{NH \cdot C_6H_5}_{NHNHC_7H_{13}}$

M. Kishner, *Über Menthasine*. Bei der Einw. von Ag_2O auf d-Brommenthylamin, $C_{10}H_{19}NHBr$, erhielt der Vf. früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **31**. 897; C. **1900**. I. 653) das Menthazin, $C_{10}H_{18} : N \cdot N : C_{10}H_{18}$, vom F. 51°; ein Menthazin vom gleichen F. konnte aus l-Menthon nach der Methode von CURTIUS dargestellt werden. Bei näherem Studium dieser Rk. zeigte es sich, daß bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Menthon unter gewissen Bedingungen noch ein anderes isomeres Menthazin vom F. 83,5° entsteht, das sich vom ersten durch den Charakter des Drehungsvermögens unterscheidet. Während das niedrigschmelzende Produkt Linksdrehung zeigt, weist das hochschmelzende das entgegengesetzte optische Verhalten auf. Die beiden Verbb. sind jedoch keine optischen Antipoden, da die Größe der beiden Winkel verschieden ist.

Das l-Menthazin. l-Menthazin reagiert mit dem gleichen Volumen 50%igen Hydrazinhydrats nur allmählich unter Ausscheidung einer öligen Fl., in welcher sich allmählich Krystalle von *l-Menthazin* bilden; lange farblose Nadeln vom F. 51° (aus CH_3OH) und $[\alpha]_D$ = —107,68° bei C = 5,024 in Alkohol. Unter Einw. von verd. Mineralsäuren zerfällt die Verb. in Menthon und Hydrazinsalz.

Das d-Menthazin. 1. 30 g l-Menthon, 10 g 50%ig. Lsg. von Hydrazinhydrat und 40 g BaO werden 3 Tage lang bei 100° erhitzt. Es resultierte eine grünlichgelbe Fl., aus der sich beim Stehen ein d-Menthazin vom $[\alpha]_D$ = + 64,89° bei C = 3,745 (in Äthylalkohol) ausschied; farblose Nadeln vom F. 83—84°. Es ist durch verd. Mineralsäuren leicht zu zerlegen. — 2. l-Menthon wird mit dem gleichen Volumen 50%igen Hydrazinhydrats versetzt; zum Ganzen fügt man A. bis zur Lsg. hinzu. Hierauf destilliert man den A. im Vakuum ab und fraktioniert den Rückstand. Es resultiert hauptsächlich d-Menthazin vom F. 83,5°; Kp_{15}. 195—197° und $[\alpha]_D$ = + 70,43° für C = 8,0366 in Äthylalkohol. — 3. 1 Vol. d-Menthon wird mit 1 Vol. Hydrazin gemischt; man löst in A., destilliert denselben ab und erhält beim Stehen auch ein d-Menthazin vom F. 83,5° und $[\alpha]_D$ = + 85,27° für eine alkoholische Lsg. der D_{20}. 0,8031 (0,1123 g Substanz auf 1,1867 g A.). Dieser Vers. unterscheidet sich von Vers. 2 dadurch, daß man d-Menthon benutzt, und die Substanz nicht destilliert. — Bearbeitet man l-Menthon, wie in Vers. 3 beschrieben, mit Hydrazinhydrat, so erhält man l-Menthazin vom F. 51°, das sich leichter in A. löst, als das d-Isomere.

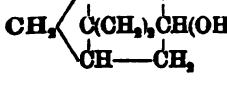
Unters. des fl. Prod. der Einw. von Hydrazinhydrat auf l-Menthon.

Man erhält bei dieser Rk. außer der krystallinischen Verb. noch bedeutende Mengen einer Fl. Diese wird im Vakuum destilliert. Dabei erhält man 4 Fraktionen, die gut krystallisieren und mit steigendem F. (57—83°) unter gleichen Verhältnissen ein steigendes Drehungsvermögen nach rechts ($[\alpha]_D$ = + 6,10 bis + 66,07°) aufweisen. Aus der Mutterlauge, welche man nach der Abscheidung der Krystalle in diesen Fraktionen erhält, läßt sich ein l-Menthasin vom F. 52—56° und $[\alpha]_D$ = 32,36° isolieren. Aus diesen Verss. geht hervor, daß die Destillationsfraktionen aus einem Gemisch des l- u. d-Isomeren des Menthasins bestehen. — Aus dem Vorhergehenden kann man schließen, daß das d-Menthasin sich aus dem l-Menthasin bei der Dest. im Vakuum bildet. Besondere Verss. bestätigen eine derartige Voraussetzung und zeigen, daß nicht die Destillationsoperation an und für sich, sondern die erhöhte Temperatur eine Isomerisation der Verb. bewerkstelligt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1246—50. 29/1. 1908. [29/7. 1907.] Tomsk. Technol. Inst.)

LUTZ.

L. Tschugajew, *Untersuchungen in der Terpen- und Campherreihe.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 1116; **36**. 998. 1253; C. **1904**. I. 1347; **1905**. I. 93. 525.) Der Vf. hat zunächst gemeinsam mit **B. Jesche**: *„Über die Darstellung des Pinens und die Struktur des Pinocampheols"* gearbeitet. Bis jetzt ist nur eine Rk. bekannt, nach der Pinen auf künstlichem Wege aus seinen Derivaten erhalten werden kann, nämlich die Rk. von WALLACH, welche in der Einw. von Anilin auf das Nitrosochlorid des Pinens besteht. Da der KW-stoff unter dem Einfluß der mannigfachsten Reagenzien leicht einer Umgruppierung seines KW-stoffskelettes unterliegt, so wird man für seine Umwandlung in unmittelbare Derivate und umgekehrt nur solche Rkk. verwenden können, welche erfahrungsgemäß von keiner Isomerisation begleitet sind. Die Vff. verwendeten mit Erfolg die Xanthogenrk., um vom Pinocampheol, welches WALLACH für ein unmittelbares Derivat des Pinens hält, zum Pinen überzugehen.

Als Ausgangsmaterial diente schwach rechtsdrehendes Pinen von SCHIMMEL & Co. u. ein anderes, aus russischem Terpentinöl herausfraktioniertes Präparat vom Kp. 155 bis 160°. Der KW-stoff wird zunächst durch Einw. von Äthylnitrit und HCl in essigsaurer Lsg. in das Nitrosochlorid übergeführt, aus dem man nach WALLACH (LIEBIGs Ann. **268**. 198; C. **92**. I. 942) mittels Natriumalkoholat Nitrosopinen erhält. Seine Reinigung wird am besten durch Dest. im Wasserdampfstrom ausgeführt. Die Reduktion des Oxims mit Eg. und Zinkstaub führt zum Amin und nebenher auch teilweise zum Pinocamphon. Weitere Behandlung der letzteren Verb. mit Na in A. gibt Pinocampheol vom Kp_{10}. 100°. Der Alkohol wird der Reihe nach durch K in $C_{10}H_{17}OK$ und durch darauffolgende Einw. von CS_2 in das Xanthogensalz, $C_{10}H_{17}OCSSK$, übergeführt. Aus diesem ist dann durch JCH_3 leicht der *Pinocamphylxanthogensäuremethylester*, $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$, darzustellen; schöne rhombische (STURGUKOW) Krystalle vom F. 60,5—61°; ll. in Bzl., Chlf., Ä. und Toluol. — Erhitzt man den Ester im Fraktionskolben auf 170—190°, so findet folgende Zers. statt: $C_{10}H_{17}OCSSCH_3 = C_{10}H_{16} + CH_3SH + CSO$. Der Inhalt der Vorlage besteht hauptsächlich aus *Pinen*, das leicht durch Behandlung mit wss. Alkali und Dest. im Wasserdampfstrom gereinigt werden kann. Es wurde durch physikalische Konstanten u. Umwandlung in das Nitrosochlorid vom F. 103° identifiziert. — Man kann also das Pinocampheol als unmittelbares Derivat des Pinens ansehen und ihm die nebenstehende Strukturformel geben. Weiter schließen die Vff. aus ihren Verss. und der neuen Arbeit von WALLACH und ENGELBRECHT (LIEBIGs Ann. **346**. 235; C. **1906**. I. 1824), daß die Zers. der Xanthogensäureester beim Erhitzen meist nicht von Isomerisationserscheinungen begleitet wird.



Ferner hat der Vf. gemeinsam mit **W. Pokrowski**: *„Über einige Derivate der l-Dihydrocarvylxanthogensäure"* Verss. angestellt. Bereits früher (l. c.) konnte gezeigt werden, daß bei der Zers. des Xanthogensäuremethylesters des l-Dihydrocarveols zwei KW-stoffe, das l-Limonen u. das Isolimonen, erhalten werden konnten. Das Studium der Xanthogenamide erwies, daß auch das Ausgangsmaterial, das d-Dihydrocarveol aus zwei Isomeren bestehen müsse. — Die Vff. haben nun Verss. angestellt, um zu erfahren, ob die gleichen Verhältnisse auch beim l-Dihydrocarveol herrschen. Als Ausgangsmaterial diente das Oleum mentae crispae von SCHIMMEL & Co., aus dem man mit H_2S leicht eine krystallinische Verb. des l-Carvons, $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$, isolieren kann. Sie läßt sich durch Einw. von Na in alkoh. Lsg. leicht zu l-Dihydrocarveol reduzieren: $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S + 4H_2 = H_2S + 2C_{10}H_{20}O$. Die Umwandlung des Alkohols in die Xanthogenesterverb. wurde in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Zuerst stellt man die Kaliumverb. des Dihydrocarveols dar und erzielt aus ihr mit CS_2 das Kaliumsalz, $C_{10}H_{17}OCS_2K$, welches mittels JCH_3 in den *Xanthogensäureester*, $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$, übergeht; gelbes, nicht krytallisierendes Öl; Ausbeute: 87% der Theorie. Man führt diese Verb. behufs näherer Charakterisierung mit alkoh. Ammoniak in das krystallinische *l-Dihydrocarvylxanthogenamid* vom F. 62—63°, $[\alpha]_D = -138{,}89°$ (c = 2,0268) über. Es ist der optische Antipode des früher dargestellten d-Dihydrocarvylxanthogenamids. Bei der Mischung beider entstehen kleine Nädelchen der *Racemverbindung* vom F. 95,5—96°. Die Löslichkeit der aktiven Verbb. ist in allen Lösungsmitteln größer als die des Racemats. Löslichkeit in Amylen (Trimethyläthylen) bei 0°: das d-Amid zu 11,49%, das l-Amid zu 11,95%, der Racemkörper zu 2,72%. — Die Zers. des obigen Xanthogensäureesters des l-Dihydrocarveols bei 170—200° führte zur Darstellung des *d-Isolimonens*, $C_{10}H_{16}$, vom Kp 172—174°; $[\alpha]_D = +131{,}93°$ bei 20° u. c = 2,296; $n_D^{20,5} = 1{,}46972$; $D^{20,5}$ 0,8382. Daneben entsteht noch eine geringe Menge eines bei 176—178° sd. Körpers, der bisher nicht näher untersucht werden konnte.

Über das äth. Öl aus Sachgyse hat der Vf. gemeinsam mit **J. Surenjanz** gearbeitet. Dieses Harz wird in einigen Gegenden des Kaukasus als verdauungsbeförderndes Mittel nach dem Essen gekaut. Es ist dem Mastix sehr ähnlich, von gelber Farbe und angenehmem Geruch. Durch Bearbeitung im Wasserdampfstrom kann man das äth. Öl abtreiben. Die Unters. zeigte, daß es hauptsächlich aus *Pinen* besteht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1324—43. 29/1. Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.) LUTZ.

Th. Milobendski, *Über einige sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Camphens.* Bei der Oxydation von Camphen in Acetonlsg. mit $KMnO_4$ (20 g zu 15,5 g) findet nur eine geringe Einw. statt. Man erhält eine kleine Menge neutraler Prodd. und Salze. Die ersten enthalten Camphenglykol. — Die Dehydratation des Camphenglykols vom F. 197,5—198,5° ergibt *Camphenilonaldehyd* vom F. 68,5—70°, und im Kolben verbleibt, nach der Entfernung der flüchtigen Prodd. im Wasserdampfstrom eine weiße, zähe, kautschukähnliche M., die einen Kp_{15}. von etwa 300° hat. — Wird Camphenglykol mit einer 1,5%ig. wss. Lsg. von $KMnO_4$ oxydiert — man nimmt auf 16 g Camphen in 1600 ccm W. 30 g $KMnO_4$ in 450 ccm W. —, so entstehen: 1. 2,5 g *Camphenilon* vom F. 36—37°; 2. geringe Mengen von flüchtigen SS.; 3. *Camphenylsäure* vom F. 170—171°; 4. *Camphencamphersäure* vom F. 135 bis 136°. — Oxydiert man Camphenglykol mit HNO_3 von der D. 1,48, so erhält man eine im Wasserdampfstrom flüchtige *Säure*, $C_{10}H_{16}O_2$, vom F. 93,5—94°. Aus dem Rückstand war die *Säure*, $C_{10}H_{16}O_4$, vom F. 191,5—192,5° zu isolieren; sie reagiert nicht in der Kälte mit Acetylchlorid und gab bei der Dest. kein Camphersäureanhydrid. Außerdem konnte aus dem Rückstand durch Dest. im Vakuum *Apocamphersäureanhydrid*, $C_9H_{12}O_3$, vom F. 177,5—178° erhalten werden, welches

beim Erhitzen schön krystallisierende Apocamphersäure liefert, und eine Ketosäure vom F. 235°. Man erhält also bei der Oxydation des Camphenglykols mit HNO_3 (D. 1,48) dieselben Prodd., welche BREDT-JAGELKI durch Oxydation mit demselben Mittel aus Camphen erhielt. — Schließlich oxydierte der Vf. den Camphenylglykol mit Chromsäuregemisch (3 Atome Säurestoff auf 1 Mol. Glykol) und erhielt neben anderen nicht identifizierten Prodd. Camphenilon und Camphencamphersäure. — Aus Camphenglykol ist, wie bekannt, durch Oxydation mit konz. HNO_3 kein Camphenilon zu erhalten, dagegen entsteht es nach dem Vf. durch Einw. mit verd. Säure. Das Camphenilon wurde zur Aufklärung seiner Konstitution mit konz. HNO_3 behandelt; es entstanden Oxalsäure und Bernsteinsäure, aber keine für diese Frage wichtigen Zwischenprodd.

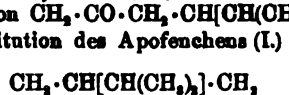
Versuch zur Aufklärung der Konstitution der Camphencamphersäure durch Bromieren. Der Vf. versuchte, durch Bromieren des Säurechlorids mit 2 u. mit 4 Bromatomen, Abspaltung von HBr aus den erhaltenen Bromierungsprodd. und Oxydation der entstehenden ungesättigten Verbb. mit $KMnO_4$ zu Prodd. zu gelangen, die für die Konstitutionsbest. des Ausgangsmaterials geeignet wären. Der Erfolg war bisher ein geringer. Während die Bromierungsprodd. recht einheitlicher Natur waren, entstanden durch die Einw. von Alkali weitgehende Veränderungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1395—1403. 29/1. Warschau. Lab. d. Polyt.) LUTZ.

L. Bouveault u. **Levallois**, *Feststellung der Konstitutionsformel des Fenchons.* Behandelt man das kürzlich von SEMMLER dargestellte *Dihydrofencholenamid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2577; C. **1906** II. 879) mit Br und Natronlauge, um das Amin, $C_9H_{17}NH_2$ (*Aminoapofenchan* oder *Apofenchylamin* genannt), zu erhalten, so gelangt man zum s. Harnstoff dieses Amins, dem *Diapofenchylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_9H_{17})_2$, Krystalle, F. 168—169°, wl. in A. Durch sd., 50%ig. H_2SO_4 wird dieser Harnstoff gemäß der Gleichung:

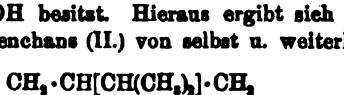
$$CO(NHC_9H_{17})_2 + H_2SO_4 = CO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2C_9H_{16}$$

zers. Dieser KW-stoff, $C_9H_{16} + H_2O$, das *Apofenchen*, ist eine terpentinartig riechende Fl., Kp. 143°, D^4_0. 0,812, $[\alpha]_D = 62°$, die in alkoh. Lsg. mit HCl-Gas ein *Chlorhydrat* vom Kp_3. 60°, D^4_{18}. 0,9275, bildet.

Das Aminoapofenchan wird also durch die sd. H_2SO_4 unter Abspaltung von NH_3 zers., woraus mit großer Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann, daß die Aminogruppe an einem tertiären C-Atom haftet. — Wird das Apofenchen in neutraler Lsg. in der Kälte mit $KMnO_4$ oxydiert, so liefert es eine *Säure*, $C_9H_{18}O_3$ (*Semicarbason*, F. 175—177°, wl. in A.), die durch Brom u. Natronlauge in Bromoform und β-Isopropylglutarsäure, F. 100°, verwandelt wird und daher die Konstitution $CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot COOH$ besitzt. Hieraus ergibt sich die Konstitution des Apofenchens (I.) u. Aminoapofenchans (II.) von selbst u. weiterhin



I. $CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2$ / CH — $C\cdot CH_3$



II. $CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2$ / CH_2 — $C(CH_3)\cdot NH_2$

die Richtigkeit der von SEMMLER für das Dihydrofencholenamid und Fenchon aufgestellten Formeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 180—83. [27/1.*].) DÜSTERB.

James Ernest Marsh und **Robert de Jersey Fleming Struthers**, *Einige Quecksilberderivate des Camphers.* Erhitzt man Campher mit einer alkal. Lsg. von Mercurijodid, so entstehen Quecksilberderivate des Camphers. Aus dieser Lsg. fällt Eg. *Campherdimercurijodid*, $C_{10}H_{14}O\cdot Hg_2J_2$; das mit W. verd. Filtrat gibt mit Jod-

kalium oder besser mit einer Quecksilberjodidjodkaliumlsg. einen orange Nd. des *Salzes* $C_{16}H_{15}O \cdot HgJ + HgJ_2$, das bei der Behandlung mit einer neutralen KJ-Lsg. in das gelbliche *Camphermercurijodid*, $C_{16}H_{15}O \cdot HgJ$, übergeht. Die essigsaure Lsg. liefert ferner mit KCl u. KBr weiße Ndd. von *Camphermercurichlorid*, $C_{16}H_{15}O \cdot HgCl$, und *Camphermercuribromid*, $C_{16}H_{15}O \cdot HgBr$, die aber noch nicht völlig jodfrei erhalten werden konnten. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 246. 16/11. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

J. Bishop Tingle und **L. F. Williams**, *Über die Einwirkung primärer und tertiärer Amine auf Campheroxalsäure.* (*12. Mitteilung über Campheroxalsäurederivate.*) Zur Fortsetzung der früher (S. 840) mitgeteilten Unterss. beschreiben Vff. das Verhalten einer Anzahl bisher noch nicht untersuchter primärer Amine. Im Anschluß daran wurde das *Verhalten gewisser tertiärer Basen*, und zwar besonders solcher von alkaloidartiger Natur, *gegen Campheroxalsäure* untersucht. Vff. gingen dabei von der Voraussetzung aus, daß sich auf diese Weise gut krystallisierende Salze würden darstellen lassen, die bei der Prüfung auf das Vorhandensein von Stereo- oder Strukturisomerien bei der Campheroxalsäure benutzt werden könnten.

Primäre Amine. (Konstitutionsformeln s. S. 840.) Werden 2 Mol. Äthylamin u. 1 Mol. Campheroxalsäure in absol. alkoh. Lsg. im Rohr 6 Stdn. lang auf 100° erhitzt, so entsteht *äthylcamphoformenamincarbonsaures Äthylamin*, $C_{16}H_{28}O_3N_2$ (I., R = C_2H_5). Nadeln (aus Essigester), F. 109°, wird durch alkoh. $FeCl_3$-Lsg. nicht gefärbt. Das Salz löst sich in NaOH. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. mit verd. HCl tritt Zers. unter B. von Campheroxalsäure und Äthylamin ein. Beim Erhitzen des Äthylaminsalzes auf 150° wird CO_2 u. Äthylamin abgespalten, u. es entsteht *Äthylcamphoformenamin*, $C_{12}H_{21}ON$ (III., R = C_2H_5). Halbdurchscheinende Platten (aus Aceton), F. 118°. Wird durch alkoh. $FeCl_3$-Lsg. nicht gefärbt. — Erhitzt man eine alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen Äthylendiamin (aus dem Hydrochlorid frisch dargestellt) und Campheroxalsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht ein *Derivat der Camphoformolaminreihe* von der Formel: $C_8H_{14}<\begin{matrix}CHC(OH)CO_2NH_2C_2H_4NH\\ CO\end{matrix}$. Grauweiße, mkr. Krystalle (aus 60 Methylalkohol + 40 W.), F. 220°, wl. in Essigester, Aceton, Bzl., Ä., A. Beim Erhitzen auf 215° wird CO_2 und W. abgespalten, und es entsteht eine gummöse M., aus der kein analysenreines Prod. isoliert werden konnte. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Nitranilin und Campheroxalsäure in Bzl. auf 135—140° entsteht *p-Nitrophenylcamphoformenamin*, $C_{17}H_{20}O_3N_2$ (III. R = $C_6H_4NO_2$). Bräunlichgelbe Nadeln (aus A.), F. 156°. — Erhitzt man 2 Mol. *o-Aminophenolhydrochlorid* mit 1 Mol. Campheroxalsäure in alkoh. Lsg., bis sich Krystalle zu bilden beginnen, so wird das *Lacton der o-Oxyphenylcamphoformenamincarbonsäure*, $C_{18}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CCOO\\ CO\quad NH{-}C_6H_4\end{matrix}$, gebildet. Gelbe, gut ausgebildete, monokline Krystalle (aus Essigester), F. 159,5°. Sublimiert beim Erhitzen auf 290° unter B. langer, gelber Nadeln. Aus der Lsg. in Barytwasser wird das Lacton durch verd. HCl unverändert ausgefällt. Wird durch alkoh. $FeCl_3$-Lsg. nicht gefärbt. — Aus p-Aminophenol und Campheroxalsäure entsteht unter analogen Bedingungen *p-oxyphenylcamphoformolamincarbonsaures p-Aminophenol*, $C_{24}H_{30}O_6N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH{-}C(OH)CO_2NH_2C_6H_4OH\\ CO\quad NHC_6H_4OH\end{matrix}$, gelbe, federige Krystalle (aus A.), F. 190°, zers. sich beim Erhitzen über den F. Bei kurzem Erhitzen mit verd. HCl geht das Salz in *p-Oxyphenylcamphoformenamincarbonsäure* (II. R = C_6H_4OH) über. Gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 178° unter Zers. Aus der Carbonsäure entsteht

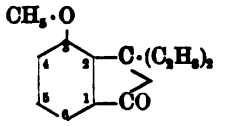
beim Erhitzen über den F. *p-Oxyphenylcamphoformenamin* (III., R = C_6H_4OH), mkr. graue Krystalle (aus Bzl.), F. 314° (Beginn des Erweichens 305°). — Mit Propylamin, m- und p-Phenylendiamin konnten keine Prodd. von bestimmter Zus. erhalten werden.

Tertiäre Amine. Durch Eindampfen einer absol. alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen der Komponenten im Vakuum über H_2SO_4 wurde *campheroxalsaures Trimethylamin*, $C_{12}H_{16}O_4 \cdot N(CH_3)_3$, erhalten. Mkr. Krystalle (aus Bzl.), F. 139—140° unter Gasentw., wird durch alkoh. $FeCl_3$-Lsg. violett gefärbt, l. in wss. Natriumdicarbonatlsg. unter Gasentw. Analog wurde das *Triäthylaminsalz*, $C_{12}H_{16}O_4 \cdot N(C_2H_5)_3$, dargestellt. Kleine Nadeln (aus Bzl.), F. 102—103°. Das *Chininsalz*, $C_{12}H_{16}O_4 \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$, scheidet sich aus, wenn eine Lsg. äquimolekularer Mengen der Komponenten in Bzl. 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Mkr. Krystalle (aus Ä.), F. 160—161°. In der gleichen Weise kann das *Strychninsalz*, $C_{12}H_{16}O_4 \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2$, erhalten werden. Krystallisiert aus Essigester in Nadeln + $^1/_2 CH_3CO_2C_2H_5$, F. 214—215° unter Gasentw. *Brucinsalz*, $C_{12}H_{16}O_4 \cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$, kleine, weiße Platten (aus A.), F. 233—236° unter Gasentw. Chinin, Strychnin, Brucin geben demnach leicht Salze mit Campheroxalsäure, doch werden isomere Derivate bei den angewandten Versuchsbedingungen nicht gebildet. — Wird eine absol. alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen Campheroxalsäure u. Benzalanilin 2 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt, so entsteht *Phenylcamphoformenamincarbonsäure* (vgl. J. B. und A. Tingle, Amer. Chem. Journ. **21**. 238; C. **99**. I. 984). Mit Piperin konnte kein Einwirkungsprod. erhalten werden. Tribenzylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd scheinen die entsprechenden Salze zu geben. Diese sind jedoch so unbeständig, daß sie nicht in reinem Zustande gefaßt werden konnten. (Amer. Chem. Journ. **39**. 277—300. Febr. 1908 [Juli 1907.] Toronto, Canada. Mc Master Univ.) Alexander.

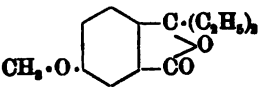
Eug. Charabot und **G. Laloue**, *Über das Öl der Magnolia Kobus D. C.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 183—85. [27/1.*]. — C. **1908**. I. 465; Roure-Bertrand Fils.) Düsterbehn.

Hugo Bauer, *5-Amino- und 5-Oxydiäthylphthalid. Untersuchungen über die Dialkylphthalide. I.* Das von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 735; C. **1904**. I. 1078) beschriebene Nitrodiäthylphthalid gibt bei der Reduktion ein *Aminodiäthylphthalid*. Dieses läßt sich über die Diazoverb. in ein *Oxydiäthylphthalid* überführen, dessen Methoxyverbb. beim Schmelzen mit KOH die *m-Oxybenzoesäure* liefert. Demnach muß die Methoxygruppe u. dementsprechend auch die OH- und NH_2-Gruppe in der m-Stellung zu der Carbonylgruppe des Lactonringes stehen. Dieser Anforderung genügen die Formulierung der Methoxyverb. nach I. u. II. —

I.



II.



Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg., oder mit $K_2Cr_2O_7$, bezw. $Na_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$ in H_2SO_4 gibt das Aminodiäthylphthalid ein *Azodiäthylphthalid*, das sich zu einem *Hydrodiäthylphthalid* reduzieren läßt. Wird letzteres mit kons. Mineralsäuren (HCl) behandelt, so tritt teilweise Reduktion zum Amin, teilweise Oxydation zu Azodiäthylphthalid ein, eine Eigenschaft, die denjenigen Hydrazoverbb. zukommt, die beiderseits symm. p-substituiert sind. Demnach wären die obige Aminoverb. als 5-Aminodiäthylphthalid und die anderen Derivate als 5-Nitro-, 5-Oxy- u. 5-Meth-

oxyverbb. aufzufassen. — Durch Nitrierung des 5-Oxy- u. 5-Methoxydiäthylphthalids entstehen Dinitroprodd. Das der Methoxyverbb. läßt sich zu einer Diaminoverb. reduzieren, die beim Diazotieren direkt braune Farbstoffe liefert und demnach als m-Diamin, *4,6-Diamino-5-methoxydiphthalid*, aufzufassen ist.

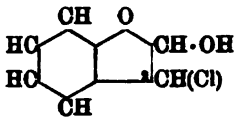
Durch Eintragen von Eisenpulver in die h. Eg.-Lg. des 5-Nitrodiäthylphthalids wird das *5-Aminodiäthylphthalid*, $C_{12}H_{15}O_3N$ (Formel entsprechend II.), dargestellt; Nadeln aus A., F. 165°; l. in A. und Methylalkohol mit blauer Fluorescenz. — $(C_{12}H_{15}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber Nd. — *Acetylverb.* $C_{12}H_{14}O_3N \cdot C_2H_3O$. Wasserhaltige Nadeln aus W., schm. wasserfrei bei 121,5—122,5°. — *5-Oxydiäthylphthalid*, $C_{12}H_{14}O_3$; Nadeln aus verd. A., F. 129,5—130,5°, ll. in A. und Aceton, weniger l. in Bzl., wl. in W. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{18}O_4$. Nadeln aus A., F. 101°. — *Methoxyverb.* (II.), mittels Dimethylsulfat in alkal. Lsg. gewonnen. Tafeln aus 2 Tln. A. + 1 Tl. W., F. 79—80°; ll. in A., Ä., Aceton und Chlf., wl. in PAe., fast unl. in W. — Beim Eintragen der Methoxyverb. in geschm. KOH wird die *m-Oxybenzoesäure* erhalten. — Das 5-Oxydiäthylphthalid gibt beim Eintragen in rauchende HNO_3 oder in ein Gemisch von kons. H_2SO_4 + HNO_3 das *4,6-Dinitro-5-oxydiäthylphthalid* $C_{12}H_{12}O_7N_2$; gelbstichige Nadeln aus A., F. 169°; ll. in A., Ä., Aceton mit gelber Farbe, in Eg. farblos, wl. in Lg., l. in Alkalien, NH_3 und Alkalicarbonaten mit tiefgelber Farbe. Wird aus letzteren Lsgg. durch SS. farblos abgeschieden. — *Methoxyverbindung*, $C_{12}H_{11}O_7N_2 \cdot CH_3$, analog dem eben beschriebenen Dinitrokörper aus 5-Methoxydiäthylphthalid. Farblose Krystalle aus A., F. 131°; ll. in Aceton und Ä., l. in A. und Eg., wl. in Lg.

Bei der Reduktion des 4,6-Dinitro-5-methoxydiäthylphthalids mittels Fe + Eg. entsteht das *4,6-Diamino-5-methoxydiäthylphthalid*, $C_{12}H_{11}O_3(OCH_3)(NH_2)_2$; Krystalle aus A., F. 205—206°; l. in Alkohol, Äther und Aceton, ll. in verd. Säuren. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. — *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{22}O_5N_2$. Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 131,5—132°. — Das bereits oben erwähnte *5-Azodiäthylphthalid*, $C_{12}H_{12}O_2 \cdot N : N \cdot C_{12}H_{12}O_2$, krystallisiert aus A. in orangegelben Blättchen vom F. 174—175°; ll. in h. A., Bzl., Aceton, Ä., weniger l. in Lg. — Die Azoverb. wird in ammoniak.-alkoh. Lsg. durch H_2S zum *5-Hydrazodiäthylphthalid*, $C_{24}H_{28}O_4N_2$ reduziert; Nadeln aus A., färben sich bei 190° gelb, schm. bei 208—209°; ll. in h. A., wl. in Lg., l. in Bzl. und Aceton, unl. in W. Es gibt beim Erwärmen mit kons. HCl das 5-Amino- und das 5-Azodiäthylphthalid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 503—8. 22/2. [1/2.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. Reine u. Pharmaz. Chem.) SCHMIDT.

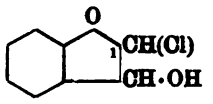
James Lavaux, *Verschiedene Fälle von gleichzeitiger Bildung des 1,6- und 2,7-Dimethylanthracens.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 687; C. **1907**. I. 168.) Ein Gemisch von 1,6- u. 2,7-Dimethylanthracen schm. gewöhnlich scharf bei 225°, d. i. der F. des eutektischen Gemisches. Es gelingt nur dann, durch häufig wiederholtes Umkrystallisieren aus Toluol eine geringe Menge des 1,6-Dimethylanthracens abzuscheiden, wenn das Gemisch mehr 1,6-Dimethylanthracen enthält, als der Fraktionierungsgrenze entspricht. Eine Trennung gelingt unter großem Substanzverlust nur durch Oxydation des Gemisches und darauffolgende Reduktion der isolierten Chinone. Von den 15 Fällen, in denen die B. von Dimethylanthracen beschrieben worden ist, handelt es sich in den folgenden 7 um ein Gemisch von 1,6- und 2,7-Dimethylanthracen: 1—3. Einw. von CH_2Cl_2, $CHCl_3$, $C_2H_2Br_4$ auf Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ (FRIEDEL u. CRAFTS, ELBS u. WITTICH, ANSCHÜTZ), 4. Einw. von $AlCl_3$ auf Toluol (ANSCHÜTZ u. IMMENDORFF), 5. Einw. von $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ auf Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ (FRIEDEL u. CRAFTS), 6. Einw. von $AlCl_3$ auf Xylylchlorid (FRIEDEL u. CRAFTS), 7. Dimethylanthracen des Steinkohlenteers (ZINCKE u. WASCHENDORFF). — Das von LOUISE (Ann. Chim. et Phys. [6] **6**. 187)

beschriebene Dimethylanthracen, dessen Chinon bei 170° schm., ist mit 1,6-Dimethylanthracen nicht identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 135—37. [20/1.*].)
DÜSTERBEHN.

J. Boes, *Cumaronglykol.* Bei Einw. von unterchloriger S. auf Cumaron (ein Gemisch von 200 g Chlorkalk, 170 g K_2CO_3, 170 g Borsäure und 20 g Cumaron wird unter Lichtabschluß öfters umgeschüttelt) entstehen wahrscheinlich gleichzeitig verschiedene *Cumaronchlorhydrine* (siehe nebenstehende Formeln). Beim Reinigen des Rohprod. mit Bzl. konnte Vf. ein in Nadeln krystallisierendes Chlorhydrin vom F. 123° isolieren. Versetzt man dieses Chlorhydrin in absol. alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH bis zur bleibenden alkal. Rk., neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure, läßt verdunsten und behandelt das zurückbleibende Öl mit Dampf, so läßt sich aus dem Dest.-Rückstand in geringer Ausbeute das *Cumaronglykol* gewinnen; Krystalle (aus Bzl.), F. 151°. — Oxydationsverss. des Cumarons mittels $KMnO_4$ oder Chlorkalk ergaben kein Glykol. (Apoth.-Ztg. **23**. 153. 19/2.) VOLLAND.

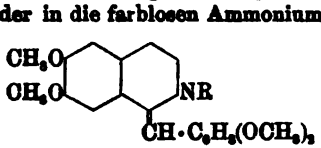


bezw.

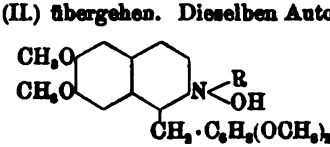


Herman Decker und **Georges Dunant**, *Über Phenolbetaine aus Papaverin.* DECKER und KLAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 520; C. **1904**. I. 817) haben gezeigt, daß die bei der Einw. von Alkalien auf die Halogenalkylate des Papaverins entstehenden, gelben *Isopapaverine* die Formel I. besitzen u. beim Lösen in W. wieder in die farblosen Ammoniumhydroxyde (II.) übergehen. Dieselben Autoren

I.



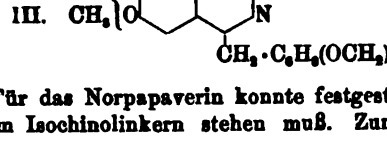
II.



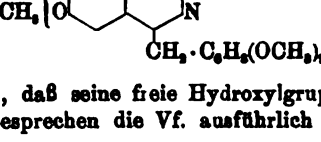
hatten daraufhin angenommen, daß die *Papaveriniumhydroxyde* von GOLDSCHMIEDT und STRANSKY (Monatshefte f. Chemie **9**. 751; C. **88**. 1466) unreine Isopapaverine seien. Diese Auffassung hat sich jedoch nicht bestätigt. Als nämlich die Vff. die von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1926; C. **1904**. II. 127) beobachtete Spaltung mit Alkali bei den Papaverinjodalkylaten versuchten, gelang dieselbe nicht, es entstanden aber neue, von den Isobasen total verschiedene Basen, die in vorliegender Arbeit behandelt werden u. von denen sich herausstellte, daß sie die Hauptbestandteile der vorher erwähnten Basen von GOLDSCHMIEDT und STRANSKY darstellten. Die Auffassung der letzteren Autoren über die Konstitution ihrer Basen als Papaveriniumhydroxyde ist also irrtümlich gewesen.

Die Unters. der neuen Basen zeigte, daß in ihnen von den vier Methoxylen des Papaverins nur noch drei übrig waren; ein Methoxyl war also verseift worden und die gebildete Phenolgruppe hatte sich mit dem Ammoniumhydroxyl zu einem inneren Salz, dem *N-Alkylnorpapaveriniumbetain* abgesättigt. [Die Vff. bezeichnen das völlig entmethylierte Papaverin als *Papaverolin*, *O-Trimethylpapaverolin* als *Norpapaverin* (III.) u. das *O-Äthyl-O-trimethylpapaverolin* als *Homopapaverin* (IV.).]

III.



IV.

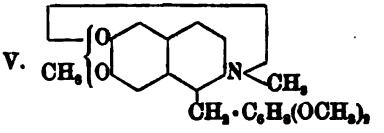


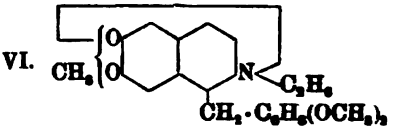
Für das Norpapaverin konnte festgestellt werden, daß seine freie Hydroxylgruppe im Isochinolinkern stehen muß. Zum Schluß besprechen die Vf. ausführlich die

gemeinsamen Merkmale der Phenolbetaine und weisen darauf hin, daß wahrscheinlich auch viele andere Körper, für die man bisher chinoide Konstitutionen angenommen hat, wie die Phenazonfarbstoffe und die Phthaleine als Phenolbetaine aufzufassen sind.

Experimenteller Teil. Derivate des N-Methylnorpapaveriniums. (Mitbearbeitet von **Max Girard**.) *Phenolbetain*, $C_{20}H_{21}O_4N$ (V.). Aus 7 g Papaverindimethylsulfat in 300—400 g W. mit einer verd. Lsg. von 7 g NaOH in der Hitze durch Wasserdampfdestillation. Hellgelbe, würfelförmige Krystalle mit 6 (oder 7) Mol. H_2O aus W. F. wasserhaltig 60—65°, wasserfrei 251° unter geringer Zers.; sll. in h. A., wl. in Bzl., swl. in Ä. Aus den Salzlsgg. wird das Betain durch Soda und Ammoniak gefällt. Mit blauer, schließlich violetter Farbe l. in h., konz. H_2SO_4. Ist in unreinem Zustande von GOLDSCHMIEDT und STRANSKY (l. c.) als *Papaveriniummethylhydroxyd*, $C_{21}H_{25}O_5N$, angesehen worden. Pikrat, $C_{20}H_{21}O_4N \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$. Glänzende Blättchen aus alkoh. Lsg. F. 215°. Chlorid, $C_{20}H_{22}O_4NCl$ (*Chlormethylat des Norpapaverins*). Farblose Krystalle aus salzsaurer Lsg. F. 222°. — Chloroplatinat, $(C_{20}H_{22}O_4NCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F. wasserfrei 213° unter Zers. — Bichromat, $C_{20}H_{22}O_8NCr$. Gelbe Nadeln. Zers. sich bei 70° unter Abscheidung von Chromoxyd. — Jodid, $C_{20}H_{22}NO_4J + H_2O$ (*Jodmethylat des Norpapaverins*). Aus der Lsg. des Betains in sehr verd. Salzsäure mit KJ. Gelbe Krystalle mit $1H_2O$. F. 100°. F. wasserfrei ca. 180° unter Zers. — Quecksilberdoppelsalz. Farblose, wasserhaltige Krystallaggregate.

Derivate des N-Äthylnorpapaveriniums. *Phenolbetain*, $C_{21}H_{23}O_4N$ (VI.).

V. 

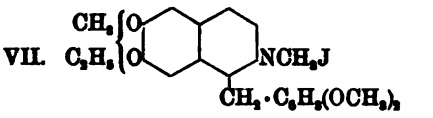
VI. 

15 g Papaverin werden in das Brom- oder Jodäthylat verwandelt und in 500 ccm W. mit 12 g Alkali der Dampfdestillation unterworfen. Hellgelbe Krystalle mit $6H_2O$ aus W. F. 66—67°. Tiefer gelbe, wasserfreie Krystalle aus Chlf. F. 179 bis 180°; wl. in Bzl., Ä., Lg. Krystallisiert auch aus A. oder Pyridin mit Lösungsmittel. — Chlorid (*Chloräthylat des Norpapaverins*), $C_{21}H_{24}O_4NCl$. Wasserhaltige Krystalle. F. unter 100°. F. wasserfrei 196°. — Bromid (*Bromäthylat des Norpapaverins*), $C_{21}H_{24}O_4NBr$. Wasserhaltige Krystalle. F. 61—62°. F. wasserfrei 195—196°. — Pikrat, $C_{27}H_{26}N_4O_{11}$. Gelbe Krystalle aus A. F. 179—180°. — Bichromat. Rotbraune Krystalle. Sehr zersetzlich. — Jodhydrat. Gelbe Krystalle. F. unter 100°.

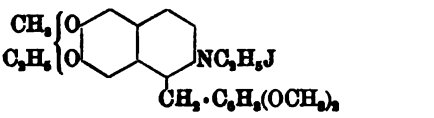
Derivate des N-Methylhomopapaveriniums. *Jodid* (*Jodmethylat des Homopapaverins*), $C_{21}H_{23}O_4N,CH_3J$ (VII.). Aus N-Methylnorpapaveriniumbetain mit Jodäthyl bei 100°. Orangefarbige Krystallaggregate mit 1 Mol. A. aus A. F. alkoholfrei 187—188° unter Zers. — Pikrat, $C_{21}H_{23}NO_4(CH_3)C_6H_2O(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln aus A. F. 133—134°. — Bromid (*Brommethylat des Homopapaverins*), $C_{21}H_{23}NO_4 \cdot CH_3Br$. Aus 1 g Phenolbetain u. 2 g Brommethyl bei 100°. Amorphe, glasartige M.; ll. in W. Wenn man aus der Brommethylatlsg. mit NaOH die *Isohomopapaverinbase* fällt und diese nitriert und mit Alkali spaltet, so erhält man *Nitrohomoveratrol* und *N-Methylmethoxyläthoxylisochinolon*. Die Äthoxylgruppe im Homopapaverin und die freie Oxygruppe im Norpapaverin befinden sich also im Isochinolinkern.

Derivate des N-Äthylhomopapaveriniums. Jodid (*Jodäthylat des Homopapaverins*), $C_{21}H_{23}O_4N,C_2H_5J$ (VIII.). Aus dem Betain des N-Äthylnorpapaverins mit Jodäthyl bei 100° (6—8 Stdn.). Wasserhaltige Krystalle aus W. F. 221—223°

unter Zers. — Pikrat, $C_{20}H_{10}N_4O_{11}$. Gelbe Krystalle. F. 126—127° unter Zers. Nitriert man wie vorher die aus dem Jodid mit Alkali entstehende Isobase und spaltet mit Alkali, so entsteht Nitrohomoveratrol und N-Äthylmethoxyläthoxylisochinolon.



VII.



VIII.

Quaternäre Salze des Papaverins. Infolge des vorher angeführten Irrtums von GOLDSCHMIEDT und STRANSKY sind alle Angaben dieser Chemiker über quaternäre *Papaveriniumsalze* aus der Literatur zu streichen und durch folgende Angaben zu ersetzen. *N-Methylpapaveriniumsalze.* Pikrat, $C_{20}H_{21}O_4N \cdot CH_3OC_6H_2 \cdot (NO_2)_3$. Bei raschem Erhitzen schm. es bei 132—133°, erstarrt wieder und schm. schließlich bei 175—176°. Bei langsamem Erhitzen F. 175°. — Methylsulfat, $C_{20}H_{21}NO_4CH_3OSO_3CH_3$. Aus 20 g Papaverin und 7,6 g Dimethylsulfat. Hygroskopisch, krystallinische M.; sll. in W. und A. Entsteht auch aus dem Phenolbetain des N-Methylnorpapaveriniums mit Dimethylsulfat bei 120°. — *N-Äthylpapaveriniumsalze.* Jodid (Jodäthylat des Papaverins). Gelbe Krystalle aus A. u. W. F. 216°. — Bromid (Bromäthylat des Papaverins), $C_{20}H_{21}O_4N, C_2H_5Br$. Hellgelbe Krystalle mit $4H_2O$ aus W. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 60 bis 100°. F. wasserfrei 206—207°. — Pikrat, $C_{28}H_{26}O_{11}N_4$. Gelbe Krystalle mit 1 Mol. A. F. 153°. — *N-Benzylpapaveriniumsalze.* Die Salze sind schon von DECKER und KLAUSER (l. c.) beschrieben worden. Bei den Verss., wie bei den anderen Derivaten ein Phenolbetain darzustellen, entstand das schon bekannte N-Benzyldimethoxylisochinolon.

(Mit **Max Girard**.) Kocht man ein quaternäres Papaveriniumsalz mehrere Stunden mit einer Lsg. von 3—4 Mol. KOH in A. (unter Luftabschluß), so erhält man ein K-Salz, aus dem mit CO_2 eine phenolartige *Verb.* $C_{20}H_{20}O_5$ (?) gefällt wird. Nadeln aus Chlf. F. 180°; ll. in Alkali. Die alkalische Lsg. gibt durch Oxydation einen blauen Farbstoff. (LIEBIGs Ann. **358**. 288—326. 29/1. 1908.]10/12. 1907.]) POSNER.

F. Kraft, *Krystallisiertes Hydroergotininsulfat. Nachtrag über Mutterkornalkaloide.* (Vgl. BARGER u. CARR, Journ. Chem. Soc. London **91**. 337; C. **1907**. I. 1435.) Vf. bestätigt die Existenz krystallinischer Hydroergotininsalze (Ergotoxinsalze). Das nach den Angaben des Vfs. dargestellte, gelatinöse Hydroergotininsulfat wird abgesaugt, auf Ton gestrichen, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet und bei möglichst gelinder Wärme in 100 Tln. 95%ig. A. gelöst. Nach einigen Stunden krystallisiert das Hydroergotininsulfat in flachen, rhombischen, häufig zu Drusen vereinigten Säulen aus, die nach dem Trocknen bei 100° der Formel $(C_{35}H_{41}O_6N_5)_2 H_2SO_4$ entsprachen. Die Krystallisation aus A. ist mit großen Substanzverlusten verbunden. Ein krystallinisches Ergotininsulfat ließ sich auf diesem Wege nicht erhalten. (Arch. der Pharm. **245**. 644—45. 18/1.) DÜSTERBEHN.

Thomas B. Osborne u. **S. H. Clapp**, *Die Hydrolyse des Phaseolins.* Zwecks Herst. des Ausgangsmaterials für die Hydrolyse wurde Bohnenmehl von Phaseolus vulgaris mit 4 Tln. einer 2% 80° warmen NaCl-Lsg. 3 Stdn. lang digeriert. Die erhaltene Lsg. wurde abgepreßt, filtriert, mit Toluol versetzt und 4 Tage lang in fließendem W. dialysiert, nach welcher Zeit die größte Menge des Phaseolins sich sedimiert hatte. Durch Lösen in 5%ig. NaCl-Lsg. und weiteres Dialysieren wurde das Prod. gereinigt. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Zahlen gewonnen.

Glykokoll	0,55%	Serin	0,38%
Alanin	1,80 „	Tyrosin	2,18 „
Valin	1,04 „	Oxypyrolin	nicht bestimmt
Leucin	9,65 „	Arginin	4,89%
Prolin	2,77 „	Histidin	1,97 „
Phenylalanin	3,25 „	Lysin	3,92 „
Asparaginsäure	5,24 „	Ammoniak	2,06 „
Glutaminsäure	14,54 „	Tryptophan	vorhanden
			54,27%

Die erhaltenen Resultate stimmen recht gut mit den von ABDERHALDEN und BABKIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 354—58; C. **1906**. I. 1750) gefundenen überein (Amer. Journ. Physiol. **18**. 295—308. 1/4. 1907. Connecticut. Lab. d. Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Die Hydrolyse des Amandins der Mandeln.* Als Ausgangsmaterial dienten Mandeln, die durch Pressen und Extrahieren mit Bzn. entfettet waren. Durch Extraktion des fettfreien Mandelmehles mit $^1/_{10}$-gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. und Ausfällen durch einen Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ bis eine $^4/_{10}$-gesättigte Lsg. erhalten war, wurde das **Amandin** gewonnen. Durch Lösen in verd. NaCl-Lsg. und Dialysieren wurde der Körper gereinigt. Über H_2SO_4 getrocknet stellte das Amandin ein weißes Pulver dar. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Zahlen erhalten:

Glykokoll	0,51%	Serin	? %
Alanin	1,40 „	Tyrosin	1,12 „
Valin	0,16 „	Arginin	11,85 „
Leucin	4,45 „	Hystidin	1,58 „
Prolin	2,44 „	Lysin	0,70 „
Phenylalanin	2,53 „	Ammoniak	3,70 „
Asparaginsäure	5,42 „	Tryptophan	nachgewiesen
Glutaminsäure	23,14 „		59,00%

(Amer. Journ. Physiol. **20**. 470—76. 1/1. Connecticut. Lab. d. Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

Thomas B. Osborne und **S. H. Clapp**, *Die Hydrolyse der Proteine des Mais, Zea Mays.* Von den im Mais, Zea Mays, vorkommenden Proteinen wurden nur das *Zein* u. das alkalilösliche Protein der Hydrolyse unterworfen, da der Globulin-, bezw. Albumingehalt zu gering war. Zwecks Gewinnung des Zeins wurde der getrocknete und gemahlene Mais mit 85%(Volumen)ig. A. erschöpfend extrahiert, das klare Filtrat im Vakuum zum Sirup eingedampft und daraus durch Eingießen in eiskaltes, destilliertes W., dem eine Spur NaCl beigefügt war, das Rohzein gewonnen. Durch Auflösen in wenig 95%igem A. wurde durch Extrahieren mit Bzn. das Fett u. Farbstoffe entfernt. Durch Eingießen der fettfreien Lsg. in kaltes, NaCl haltiges W. wurde das Zein rein gewonnen. In trockenem Zustande stellt dasselbe ein feines, farbloses Pulver dar. Der Rückstand der Alkoholextraktion wurde zwecks Gewinnung des alkalilöslichen Proteins mit großen Quantitäten einer 0,20%ig. NaOH-Lsg. behandelt, u. aus deren filtrierten Lsg. durch Ausfällen mit HCl des Proteins gewonnen. Dieser Körper scheint nicht einheitlich zu sein. Außer aus Mais, wurde das Zein noch aus einem Abfallprodukt der Glucosefabrikation, dem **Gluten meal** gewonnen. Bei der Hydrolyse der beiden Eiweißkörper wurden nachstehende Zahlen gewonnen:

	Zein	Alkalilösl. Protein
Glykokoll	0,00%	0,25%
Alanin	2,23 „	nicht isoliert
Valin	0,29 „	nicht isoliert
Leucin	18,60 „	6,22%
Prolin	6,53 „	4,99 „
Phenylalanin	4,87 „	1,74 „
Asparaginsäure	1,41 „	0,63 „
Glutaminsäure	18,28 „	12,72 „
Serin	0,57%	nicht isoliert
Tyrosin	3,55 „	3,78%
Arginin	1,16 „	7,06 „
Histidin	0,43 „	3,00 „
Lysin	0,00 „	2,93 „
Ammoniak	3,61 „	2,12 „
Tryptophan	0,00 „	nachgewiesen
	61,53%	45,44%.

(Amer. Journ. Physiol. **20**. 477—93. 1/1. Connecticut. Lab. d. Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

Thomas B. Osborne u. **S. H. Clapp**, *Die Hydrolyse des Roggengliadins.* Das zu den Verss. benutzte Roggengliadin wurde durch Extraktion von Roggenmehl mit 75%(Volumen)ig. A. erhalten. Das klare Filtrat wurde im Vakuum zum Sirup konzentriert u. durch Eingießen in eiskaltes W. das *Gliadin* gewonnen. Durch Auflösen in 85%igem A. und Ausfällen durch absol. A. wurde das Prod. gereinigt. Das Roggengliadin hat dieselbe Zus. und Eigenschaften wie Weizengliadin. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Zahlen erhalten:

Glykokoll	0,13%	Tyrosin	1,19%
Alanin	1,33 „	Arginin	2,32 „
Valin	nicht isoliert	Lysin	0,00 „
Leucin	6,30%	Histidin	0,39 „
Prolin	9,82 „	Ammoniak	5,11 „
Phenylalanin	2,70 „	Tryptophan	vorhanden
Asparaginsäure	0,25 „	Cystin	nicht bestimmt
Glutaminsäure	33,81 „		64,31%.
Serin	0,06 „		

Durch die Hydrolyse konnte nachgewiesen werden, daß Gliadin, Hordein und Zein verschiedene Eiweißkörper darstellen; doch scheinen alle A. l. Eiweißkörper der Cerealien eine Gruppe zu bilden, die sich scharf von den übrigen Eiweißkörpern unterscheidet. Die Unterschiede liegen besonders in dem hohen Gehalt an Prolin, Glutaminsäure und Ammoniak, und dem geringen Gehalt an Arginin, Histidin und dem Fehlen von Lysin. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 494—99. 1/1. Connecticut. Lab. d. Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

Physiologische Chemie.

Emil Fischer, *Synthetische Chemie in ihren Beziehungen zur Biologie.* (FARADAY Lecture, gelesen vor den Mitgliedern der Chemical Society am 18. Oktober 1907.) Der Vortragende hält es nicht nur für möglich, sondern auch für wünschenswert, daß die enge Verbindung der Chemie mit der Biologie, wie sie zur Zeit LIEBIGs u. DUMAS' bestand, wieder hergestellt würde. Die großen chemischen Geheimnisse des Lebens sind nur durch deren Zusammenarbeiten aufzudecken. Redner schildert dann den Anteil, den die Chemie daran nehmen kann, an einigen Beispielen aus seiner persönlichen Erfahrung. Nach seiner Ansicht erfolgt *die Assimilation der Kohlensäure in den Pflanzenblättern* derart, daß sich die Kohlensäure mit den optisch-aktiven Substanzen des Chlorophyllkorns vereinigt, wobei die Proteinkörper

genügend Gelegenheit zur Anlagerung bieten. Die Kohlensäureverb. wird in O u. ein Reduktionsprod., wahrscheinlich ein Formaldehydderivat, zerlegt, u. in diesem asymm. Komplex oder einem anderen, der sekundär durch vorhergehende Abspaltung u. neue Bindung des Formaldehyds entsteht, kann die asymm. Polymerisation zum Zucker entweder direkt oder auch mit Zwischenprodd., wie Glykolaldehyd oder Glycerose, vor sich gehen. Die endgültige Aufklärung des Vorganges kann nur von der biologischen Erforschung der Vorgänge im Chlorophyllkorn selbst erfolgen. Redner erörtert dann, wie das Zusammenwirken von organischer Synthese und Biologie unsere heutige Kenntnis über Fette, Kohlenhydrate u. Proteine geschaffen hat. Die Arbeit bei der *Umwandlung der O-reichen Kohlenhydrate in die O-armen Fettsäuren* dürfte ähnlich wie bei der alkoh. Gärung durch Verschiebung von O innerhalb eines Moleküls und Abspaltung von CO_2 geleistet werden, wozu aller Wahrscheinlichkeit nach dem Organismus eine Reihe von Fermenten zur Verfügung steht, welche in rasch nacheinander ablaufenden Rkk. die ganze Synthese vollbringen. — Für die Aufklärung der komplizierten natürlichen Verbb. und für die präparative Gewinnung vieler Einzelstoffe wird die gewöhnliche Synthese in absehbarer Zeit nicht zu entbehren sein. Das hat sich noch mehr als bei den Kohlenhydraten bei dem Studium der Proteine gezeigt. Redner gibt dann einen Überblick über den augenblicklichen Stand der *Eiweißchemie* u. über die Früchte, die sie der biologischen Forschung schon gebracht hat. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 220. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1749—66. Oktober 1907.) BLOCH.

Amos W. Peters, *Chemische Studien über die Zelle und deren Medium. Zweiter Teil. Einige chemisch-biologische Beziehungen in flüssigen Kulturmedien.* Als geeignetstes fl. Medium bezeichnet Vf. ein wss. Heuextrakt. Nach Impfung mit tierischen u. pflanzlichen Organismen wurde der Säuregrad gegen Phenolphthalein, die Alkalität gegen Methylorange, die elektrische Leitfähigkeit, der Sauerstoffgehalt und der Gehalt an organischem Stickstoff in bestimmten Zeitintervallen bestimmt. Vf. konnte feststellen, daß die Säurekonzentration von größtem Einfluß auf den Bakterienstoffwechsel und ein Hauptfaktor für das biologische Verhalten ist. Bei Vorherrschen der Acidität gedeihen besonders die Bakterien bei Lichtzutritt u. geeigneter Temperatur überwiegen beim Verschwinden der Acidität neben wenigen tierischen Organismen die grünen Algen. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 321—46. 1/4. 1907. Illinois. Univ. Zoolog. Lab.) BRAHM.

L. J. Henderson und **O. F. Black**, *Über die Neutralität des Protoplasmas.* Bei Ggw. von freier und gebundener CO_2 können bei 20° Mono- und Dinatriumphosphate nur in molekularen Verhältnissen existieren, die ungefähr zwischen 1 : 9 u. 5 : 5 liegen. Alle diese Lagg. sind neutral bei einer Ionisation des Wasserstoffs von 1×10^{-7}. Nach Feststellungen von SALMS über die Ionisation von Phosphatlagg. variiert die Ionisation des Wasserstoffs und Hydroxyls in Mischungen von Mono- und Dinatriumphosphaten nicht mehr als 5×10^{-7}. Infolgedessen ist das Plasma bei Ggw. bemerkenswerter Mengen von Phosphaten und Carbonaten gegen Veränderungen der Wasserstoff- oder Hydroxylionisation geschützt. Das Auftreten von Alkalität wird durch die Ggw. von freier CO_2 verhindert, und können große Mengen der S. absorbiert werden ohne Verlust der neutralen Rk. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 250—55. 1/4. 1907. HARVARD Medical School. Lab. of Biological Chemistry.) BRAHM.

A. Stutzer, *Untersuchungen über den Gehalt vegetabilischer Stoffe an Stickstoff, Phosphor und Schwefel in organischer Bindung.* In methodischer Hinsicht ist zu erwähnen, daß das vom Vf. angegebene Verf. zur Ermittlung des Gehaltes vege-

tabilischer Stoffe an P und S in organischer Bindung (Oxydationsschmelze mittels basischen Calciumnitrats, Ztschr. f. angew. Ch. **1907**. 1637; C. **1907**. II. 1811) sich auch bei den vorliegenden Unterss. bewährt hat. Entsprechend den Beobachtungen von E. SCHULZE konnte Vf. ebenfalls das Vorwalten organischer P-Verbb. (im Vergleich zu unorganischen) in den Pflanzen, besonders in den Samen finden; beim Schwefel konnte nach den bisherigen Unterss. dasselbe Verhalten konstatiert werden. Die in saurem Magensaft unl. Anteile von vegetabilischen Stoffen enthalten N, P und S in organischer Bindung; ein gleichbleibendes relatives Verhältnis zwischen den drei (wie auch zwischen nur zwei) dieser Elementarbestandteile ließ sich nicht konstatieren. Fütterungsverss. mit Schafen ergaben, daß der *Kot* eine größere Menge von *P und S in organischer Bindung* enthält, als nach der Beschaffenheit des Futters zu erwarten war. Dem Kote werden Stoffwechselprodd. beigemengt, die unl. P- und S-Verbb. enthalten. Über die Natur der organischen S-Verbb. kann bisher nichts Näheres ausgesagt werden. (Biochem. Ztschr. **7**. 471—87. 14/1. 1908. [15/11. 1907.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst. der Univ.) RONA.

H. Hérissey, *Über das Vorkommen von Amygdonitrilglucosid in Cerasus Padus Delarb.* (Arch. der Pharm. **245**. 641—44. 18/1. — C. **1907**. II. 1348.) DÜSTERBEHN.

Amé Pictet und **G. Court**, *Über einige neue Pflanzenalkaloide.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 113—32. 15/2. Genf. Organ.-chem. Lab. der Univ. — C. **1907**. II. 1854.) BUSCH.

K. Landsteiner und **H. Raubitschek**, *Beobachtungen über Hämolyse und Hämagglutination.* Vff. konnten aus Trypanosomen hämolytische Stoffe gewinnen, die, nach ihrer Löslichkeit in A. zu urteilen, zu den Lipoiden gehören. In A. l., wahrscheinlich fettartige, hämolytische Stoffe sind auch in Bakterien und deren Kulturfiltraten vorhanden. — In den Samen von Papilionaceen, Bohnen, Erbsen, Linsen, Wicken finden sich Agglutinine, die Ähnlichkeit in ihrem agglutinierenden Verhalten mit dem Abrin und Ricin aufweisen, aber nicht giftig sind. Demnach können starken Hämagglutininen toxische Eigenschaften fehlen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **45**. 660—72. Wien.) PROSKAUER.

Ernst Mangold, *Über den Glykogengehalt der Frösche.* Vf. faßt das Ergebnis seiner Unterss. in folgende Punkte zusammen. Vom gesamten Glykogengehalt der Frösche fand sich in der Leber stets mehr als die Hälfte, mindestens 50,5%, in maximo 77,68%. Als höchster Gesamtglykogengehalt eines Frosches wurden 1063,117 mg Glykogen (als Zucker 1146,837 mg), als niedrigster 339,815 mg Glykogen (als Zucker 366,575 mg) beobachtet. Der höchste Glykogengehalt einer Leber betrug 694,231 mg (als Zucker 748,9 mg), der niedrigste 201,46 mg Glykogen (als Zucker 217,325 mg). Der prozentische Minimalgehalt der Leber betrug 10,5307% Glykogen, der höchste 20,1613% Glykogen (als Zucker 21,749%). Dies ist der höchste bisher beobachtete Glykogengehalt eines tierischen Organes. Der prozentische Minimalgehalt eines Frosches betrug 0,7564% Glykogen, der höchste 2,7698% Glykogen. Dies ist der höchste bei Fröschen beobachtete Wert. Die Beziehungen des Lebergewichtes zum Körpergewicht geben keinen sicheren Anhaltspunkt für die Beurteilung des Glykogengehaltes der Leber. Bei einem mit Strychnin bis zu stärksten, langdauernden Krämpfen vergifteten Frosch fanden sich in der Leber noch 10,830% Glykogen, in den Muskeln noch 0,72% Glykogen. Bei Rana temporaria wurden höhere Gesamtglykogenwerte u. ein beträchtlich höherer Durchschnittsgehalt der Leber an Glykogen beobachtet, als bei esculenta. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **121**. 309—26. 30/1. Greifswald. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

T. Brailsford Robertson, *Die Natur der Oberflächenschichten in Zellen, deren Beziehung zur Permeabilität und zur Färbung der Gewebe durch Farbstoffe.* Zur Erklärung des Verhaltens der Gewebe gegenüber Farbstoffen stellte Vf. eine Reihe von Verss. über die relative Löslichkeit von Farbstoffen in Lipoiden und in W. an. Als Lipoide wurden benutzt Äthylacetat, Äthylbutyrat und Äthylbenzoat, ferner Triolein und Olivenöl. Die Löslichkeit eines sauren Farbstoffs in den Lipoiden wurde durch Säurezusatz erhöht, die Löslichkeit eines basischen Farbstoffs durch Alkalizusatz. Die freien Farbstoffsäuren sind ungefähr ebenso l. in Lipoiden wie die freien Farbstoffbasen. Die Salze der basischen Farbstoffe sind in der Regel in einem kleinen Überschuß des Lipoids l., die Salze der sauren Farbstoffe dagegen nicht. Weitere Unterss. mit Geweben mit lipoidalem Charakter wurden mit Fettzellen im Omentum (Netz, Teil des Bauchfelles) und mit Erythrocyten ausgeführt. Es zeigte sich, daß in allen den Fällen, in denen die Fettzellen sich völlig färbten, die Farbstoffe aus alkal. Lagg. leichter aufgenommen wurden als aus sauren Lagg. Zwischen der Tiefe der Färbung des Bindegewebes und der Fettzellen bestehen keinerlei Beziehungen. Rote Blutkörperchen, die in einer Lag. von 2,0 Sublimat, 10 ccm Formaldehyd und 100 ccm absol. A. fixiert waren, färbten sich in der Regel in sauren Farbstoffen, doch hängt dieses Färbevermögen nicht von der Lipoidlöslichkeit ab. Ein Zusatz von Casein, Gelatine, Protamin zu wss. Farbstofflagg. stört die Verteilung des Farbstoffs zwischen dem W. und dem Lipoid. Diese Änderung ist für jeden Eiweißkörper charakteristisch, auch bilden letztere mit einzelnen Farbstoffen chemische Verbb. Vf. führt dann des weiteren aus, daß die Theorie einer lipoidhaltigen Membran an der Oberfläche lebender Zellen in Verbindung mit einer Theorie der Färbung als einer festen Lag. unhaltbar ist. Nach Ansicht des Vfs. befindet sich an der Oberfläche einer jeden lebenden Zelle eine dünne, optisch homogene, schwach l. Proteinmembran, unter welcher in vielen Fällen eine diskontinuierliche Lipoidschicht vorhanden sein kann. Auch über das Verhalten des Lecithins gegenüber Farbstoffen finden sich Angaben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 1—34. Januar 1908. [19/10. 1907.] California-Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiolog. Lab.) BRAHM.

Determeyer und **Wagner**, *Untersuchungen über die Bedingungen der Lösung und der Fällung der Harnsäure im Harn.* Vff. zerlegten die festen Bestandteile des Harnes in einzelne Gruppen (Methode cf. Original) und untersuchten deren Lagg. teils getrennt, teils in verschiedenen Kombinationen auf ihre Lösungsfähigkeit gegenüber der Harnsäure. Wie die Unterss. zeigen, sind die Bedingungen für die Lag., bezw. Fällung der Harnsäure im Harn durch drei Momente gegeben: Lag. unter Salzbildung durch anorganische Basen; Fällung unter Freiwerden der Harnsäure durch organische SS. (vor allem Hippursäure) Hinderung, bezw. Hemmung dieser Fällung durch gewisse organische Substanzen, z. B. Urochrom. (Biochem. Ztschr. **7**. 369—95. 14/1. 1908. [12/11. 1907.] Bad Salzbrunn. Herzogl. Plessisches Lab.) ROSA.

Leonor Michaelis, *Die Adsorptionsaffinitäten des Hefeinvertins.* Vf. versuchte, die Ladung des *Hefeinvertins* aus seinen Adsorptionsaffinitäten zu ermitteln. Von elektronegativen Adsorbensien (Kaolin, Mastix, Arsensulfid) wurde Invertin nicht oder kaum adsorbiert, von elektropositiven (kolloidale Eisenoxydlag., Tonerde als Hydrogel) hingegen stark. Dadurch ist das Invertin als ein elektronegatives Kolloid charakterisiert. Das Ferment ist, wie weitere Verss. zeigen, im Zustand der Adsorptionsverb. noch wirksam; es braucht also nicht in Lag. zu sein, um seine Wrkg. zu entfalten. Die Möglichkeit liegt vor, daß das Ferment auch in seiner scheinbar wss. Lag. als mikroheterogene Phase enthalten ist. Die Adsorptionseigenschaften

des Fermentes kann man sehr gut zur Trennung desselben von eiweißartigen Beimengungen benutzen. (Biochem. Ztschr. **7**. 488—92. 14/1. 1908. [27/11. 1907.] Berlin. Bakt. Lab. des Städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

C. A. Herter, *Das Vorkommen von Skatol in menschlichen Eingeweiden.* Auf Grund seiner Unterss. über das V. von Skatol folgert Vf., daß dasselbe nicht immer im menschlichen Darminhalt vorhanden sei. Bei gesunden Kindern findet es sich nur selten und dann nur in Spuren. Bei gesunden Erwachsenen fehlt dasselbe häufig oder ist nur in Spuren vorhanden. Bei ungewöhnlicher Intestinalfäulnis beobachtet man manchmal eine Vermehrung des Skatols, die häufig von Indolvermehrung begleitet ist. Es können Fälle eintreten, in welchen in den Faeces Skatol vorkommt, Indol dagegen fehlt, obwohl die Anwesenheit von Indican im Harn auf eine Indolbildung in den Därmen schließen läßt. Eine vermehrte Skatolbildung konnte bei Personen festgestellt werden, die an einer intestinalen Gärungsdyspepsie litten, welche durch putrefizierende anaerobe Bakterien hervorgerufen war. Bacillus putrificus und Bacillus maligni oedematis sind Skatolbildner. Bacillus coli communis erzeugt Indol und nur in Spuren Skatol. Die Bedingungen zur B. von Skatol sind grundverschieden von denen für die Indolbildung. Eine wichtige Zwischenstufe für die Skatolbildung bildet die Indolessigsäure. Zum praktischen *Nachweis von Skatol in Faeces* empfiehlt Vf., 20 g in einem Mörser mit wenig W. zu einem dünnen Brei zu verreiben, auf 300 ccm aufzufüllen, mit P_2O_5 anzusäuern und der Dest. zu unterwerfen. Die Best. des Skatols und die Trennung vom Indol geschah nach dem früher mitgeteilten Verf. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 267—71; C. **1907**. I. 70). (Journ. of Biol. Chem. **4**. 101—9. Januar 1908. [7/12. 1907.]) BRAHM.

Hans Reuss, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Fischkörpers unter dem Einfluß seines Wachstums und des Wassers.* Die Arbeit enthält neben den physiologischen, auf die Wachstumsverhältnisse des Karpfens bezügliche Zahlen auch die Analysen von diesem Fisch (Lecithin, Asche, CaO, N). Die Zus. eines 3-sömmerigen Lausitzer Schuppenkarpfens, auf Trockensubstanz bezogen, betrug: 20,97 Fett, 1,15 Fettsäuren, 2,09 Lecithin, 12,39 Asche, 4,49 CaO, 10,68 N. Das ganze Tier enthält in g: 468,83 Trockensubstanz, 162,66 Fett + Fettsäuren, 9,84 Lecithin, 47,74 Asche, 17,26 CaO und 41,79 N. Die Zus. des W. ist von Einfluß auf das Wachstum und Ernährung der Tiere. (Ber. a. d. Kgl. Bayer. Biol. Vers.-Stat. München **1**. 185—220. München. Physiol. Inst. tierärztl. Hochsch.) PROSKAUER.

Lafayette B. Mendel und **Philip H. Mitchell**, *Chemische Studien über das Wachstum. I. Die invertierenden Fermente des Ernährungsvorgangs, besonders beim Embryo.* Das frühzeitige Auftreten der invertierenden Fermente in den Därmen des Embryo hängt mit der relativ frühen histologischen Entw. zusammen. Die proteolytischen Enzyme und die dieselben secernierenden Drüsen treten später auf. Am verbreitetsten ist die Maltase. Im Schweineembryo findet sich Maltase und Lactase, dagegen keine Sucrase. Nach der Geburt sind alle 3 Enzyme vorhanden. Lactase findet sich im erwachsenen Organismus nicht gleichmäßig in allen Teilen des Darmes verteilt. Die von PLIMMER, WEINLAND, PORTIER nachgewiesenen Differenzen werden dadurch erklärt, daß diese Forscher verschiedene Darmpartien untersuchten. Lactase fand sich bei Vögeln nie, Sucrase findet sich sowohl im erbrüteten Küken als auch in der erwachsenen Henne. Vff. glauben, auf Grund ihrer Verss. zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß die Säugetiere im jugendlichen Zustand mehr veranlagt sind, Milchzucker zu verarbeiten, als im erwachsenen Zu-

stand. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 81—96. 1/10. 1907. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

Lafayette B. Mendel und **Philip H. Mitchell**, *Chemische Studien über das Wachstum. II. Die beim Purinstoffwechsel des Embryos beteiligten Fermente.* In der Leber des Schweineembryos wurde von Purinbasen nur Adenin und Guanin gefunden. Die Leber ist im jugendlichen Zustande zu autolytischen Veränderungen befähigt. Nucleasen spalten die Purinbasen aus den zugehörigen Nucleinsäuren ab. Adenase ist in der embryonalen Schweineleber vorhanden, dagegen keine Guanase. Ein Extrakt der embryonalen Eingeweide mit Ausnahme der Leber enthält Guanase. Diese ungleiche Verteilung der beiden Enzymrkk. scheint für die Anwesenheit von zwei spezifischen desamidierenden Enzymen zu sprechen. Die B. von Harnsäure aus präformierten oder zugefügten Purinbasen (Adenin oder Hypoxanthin) durch Extrakte von embryonalen Geweben zu zeigen, war bisher unmöglich. Die vorhergehende Oxydation von Hypoxanthin zu Xanthin ist zweifelhaft. Xanthooxydase ist in den embryonalen Eingeweiden des Schweines nicht vorhanden. Dagegen konnte dieselbe in der Leber erwachsener und auch saugender Tiere nachgewiesen werden. Im embryonalen Gewebsextrakt des Schweines wurde kein uricolytisches Ferment aufgefunden. Erst kurz vor oder nach der Geburt bildet sich dieses Enzym. Durch ihre Verss. glauben Vff. das V. eines spezifisch urocolytischen Enzyms bestätigt zu haben. Die benutzte Methodik ist im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 97—116. 1/10. 1907. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

Lafayette B. Mendel und **Charles S. Leavenworth**, *Chemische Studien über das Wachstum. III. Das Vorkommen des Glykogens im Schweineembryo.* Aus ihren Verss. über das V. des Glykogens in der Schweineleber schließen Vff., daß ein hoher Glykogengehalt für embryonales Gewebe nicht charakteristisch ist. Der Glykogengehalt wurde nirgends außergewöhnlich hoch gefunden. Die Verteilung ist im jugendlichen Organismus ähnlich wie bei erwachsenen Tieren, nur hat die Leber noch nicht die Glykogen aufspeichernde Funktion, wenigstens bei Schweinen. Der embryonale Glykogenstoffwechsel ist dem des erwachsenen Tieres ähnlich. Es erscheint unnötig, eine spezielle formative Kraft für das Glykogenvorkommen anzunehmen, vielmehr ist das Glykogen einfach als Reservestoff aufzufassen. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 117—26. 1/10. 1907. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

Gennaro D'Errico, *Beitrag zum Studium der Wasserresorption durch das Magendarmrohr. Experimentelle Untersuchungen.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Purgiermittel u. Hungern schwächen beim Tiere die den osmotischen Druck der zirkulierenden Fll. regulierenden Kräfte. Nach intravasculären Injektionen von hypotonischen NaCl-Lsgg. geht das direkt in den Magen eingeführte Trinkwasser in den Darm über u. wird resorbiert. Nach intravasculären Injektionen von hypertonischen NaCl-Lsgg. wird das direkt in den Magen eingeführte Trinkwasser weder von der Mucosa des Magens resorbiert, noch geht es in den Darm über. In welchem Sinne auch die molekulare Konzentration des Blutes eine Änderung erfahren hat, das direkt in den Darm eingeführte Trinkwasser wird resorbiert, und es nehmen die molekulare Konzentration, sowie die elektrische Leitfähigkeit des Blutserums entsprechend ab. (Biochem Ztschr. **7**. 338—60. 14/1. 1908. [7/11. 1907.] Neapel. Inst. f. exp. Physiol. d. K. Univ.) RONA.

L. Popielski, *Über den Charakter der Sekretionstätigkeit des Pankreas unter*

dem Einfluß von Salzsäure und Darmextrakt (vgl. S. 539). Ausführliche Unterss. des Vf. zeigen, daß die Pankreassekretion durch Salzsäure, die in das Duodenum eingeführt wird, wie die, die durch einen salzsauren Auszug der Duodenalschleimhaut erzeugt wird, nicht identisch sind. Darmextrakt, mehrere Male hintereinander ins Blut eingeführt, ruft eine gewisse Unempfindlichkeit (Immunität) der Drüse hervor. Das Darmextrakt bewirkt außerdem bei der Injektion ins Blut eine ganze Reihe von anderen Erscheinungen: Ungerinnbarkeit des Blutes, Erniedrigung des Blutdruckes (infolge Lähmung der Gefäßnervendigungen) u. Speichelsekretion. Entgegen den Angaben von BAYLISS u. STARLING betont Vf. auf Grund eigener Verss., daß Blutdrucksenkung die notwendige Bedingung dafür ist, daß Darmextrakt Pankreassekretion hervorruft. Weitere Unterss. (bezgl. Einzelheiten cf. Original) führen zu dem Schluß, daß die Pankreassekretion unter dem Einfluß des Darmextraktes ganz denselben Ursprung wie die Lymphe hat. Der Mechanismus der Sekretion ist derselbe bei großen Atropingaben, wie bei Einführung von Pepton WITTE. Bei all diesen Vorgängen ist eine deutliche Abhängigkeit der Pankreassekretion erstens von der Blutdrucksenkung, zweitens von der Aufhebung der Gerinnungsfähigkeit des *Blutes* vorhanden. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 239—64. 30/1. Lemberg. Inst. f. exper. Pharm. d. Univ.) RONA.

Leo F. Rettger, *Neue Studien über Fäulnis.* Auf Grund eingehender Verss. stellte Vf. fest, daß echte Fäulnis nur durch die Tätigkeit streng anaerober Bakterien bewirkt wird. Bacillus tetani entwickelt sehr geringe oder gar keine fäulniserzeugende Wrkgg. auf natives Eiweiß. Der Bacillus des malignen Ödems u. der Milzbrandbacillus zeigen verwandte morphologische u. biochemische Eigenschaften. Bacillus aerogenes capsulatus ist ursprünglich ein fermentativer Organismus. Öfters verändert er natives Eiweiß, jedoch gleicht dieser Abbau keiner echten Fäulnis. In normalem Faeces kommen Bacillus putrificus und Bacillus maligni oedematis vor, wahrscheinlich aber nur in Form von Sporen, wodurch dieselben die ungünstigen Bedingungen des menschlichen Darmes aushalten. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 45—55. Jan. 1908. [25/10. 1907.] Yale Univ. Sheffield. Lab. of Bacteriol. Hygiene.) BRAHM.

Siegfried Rosenberg, *Zur Frage des Duodenaldiabetes.* Die an Hunden ausgeführten Verss. des Vf. lassen vorläufig nur den Schluß zu, daß die Unterbrechung der nervösen Beziehungen zwischen Duodenum u. Pankreas beim Hunde nicht mit derselben Unfehlbarkeit zum Diabetes führt, wie dies nach PFLÜGERs Unterss. beim Frosch (vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **118**. 267; **119**. 295; C. **1907**. II. 721. 1540) der Fall ist. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 358—62. 30/1. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. K. Landw. Hochsch.) RONA.

Adolf Jolles, *Über den Gesamtstoffwechsel vom chemischen Standpunkte.* In diesem Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des „Vereins österreichischer Chemiker" am 21/12. 1907, gibt Vf. eine Übersicht über den im Titel erwähnten Gegenstand. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 32—38. 1/2. Wien.) RONA.

Lafayette B. Mendel und **Robert Banks Gibson**, *Beobachtungen über den Stickstoffstoffwechsel beim Menschen nach Entfernung der Milz.* Vff teilen Verss. über den Einfluß der Splenektomie auf den N-Stoffwechsel mit. Der Harn war sauer u. zeigte Urobilin- u. Indicanrk. Abweichungen gegen die Norm in bezug auf die Harnbestandteile konnten nicht festgestellt werden. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 201—12. 1/4. 1907. Yale Univ. Sheffield Laboratory of Physiological Chemistry.) BRAHM.

John R. **Murlin**, *Der Nährwert der Gelatine. II. Die Bedeutung des Glykokolls und der Kohlehydrate als Sparer von Körpereiweiß.* Im Verfolg früherer Arbeiten (Amer. Journ. Physiol. **19**. 285—313; C. **1907**. II. 1927) konnte Vf. nachweisen, daß die körpereiweißschützende Wrkg. der Gelatine nicht durch Dextrose, welche sich daraus im Laufe des Stoffwechsels bildet, bedingt wird. Der Wert als Eiweißsparer hängt mit dem Gehalt an N-haltigen Körpern zusammen. Beim Verfüttern von Glykokoll mit einem Überschuß an Kohlehydraten, entweder als alleiniger N-haltiger Körper oder mit einem anderen Proteinkörper zusammen, gelingt es, das Glykokoll im Körper festzulegen. Hierdurch erklärt sich der Umstand, daß große Mengen von Eiweiß durch Gelatine ersetzbar sind, unter Erhaltung des Stickstoffgleichgewichtes. Daß Glykokoll nur mit Hilfe von sehr großen Mengen Kohlehydrate im Organismus festgelegt werden kann, erklärt die Tatsache, daß Gelatine nicht als Stickstoffquelle dienen kann. Zwischen der Einnahme der Kohlehydrate u. der N-Ausscheidung bestehen bestimmte Beziehungen. Kohlehydrate, die nicht zur Verbrennung gelangen, sind geeigneter, die N-Ausscheidung herabzusetzen, als Kohlehydrate, die für die Erhaltung der potentiellen Energie in Frage kommen. Dies erklärt auch die Wichtigkeit überschüssiger Kohlehydratmengen bei der Genesung u. beim Wachstum. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 234—58. 1/10. 1907. New-York. Univ. and Bellevue Hospital Medical College. Physiolog. Lab.)
BRAHM.

Fil. **Bottazzi**, G. **D'Errico** u. G. **Japelli**, *Wirkung der Viscositätsänderungen des Blutes auf die Harnabsonderung.* Die Verss. zeigen, daß nach intravenöser Injektion von hypertonischer NaCl-Lsg. die Schnelligkeit der Harnabsonderung zuerst zu-, dann abnimmt, die molekulare Konzentration des Harns zuerst ab-, dann zunimmt, der osmotische Druck und die elektrische Leitfähigkeit des Blutserums beträchtlich zunehmen und die Viscosität des Blutserums beträchtlich abnimmt. Nach intravenösen Injektionen von Gelatinelsg. nimmt die Viscosität des Blutserums noch mehr die Viscosität des (defibrinierten) Blutes in toto beträchtlich zu, auch wenn vor oder nach der Gelatine oder gleichzeitig mit ihr eine hypertonische NaCl-Lsg. in die Venen injiziert wird; die physiko-chemischen Eigenschaften des Harns zeigen dabei keine sehr bemerkenswerten Unterschiede im Vergleich mit demjenigen, welcher nach Injektion der hypertonischen NaCl-Lsg. allein entnommen wird. In einigen Fällen zeigt der Harn nach intravenösen Injektionen von Gelatinelsgg. eine höhere als die normale Viscosität, was beweisen würde, daß die injizierte Gelatine, wenigstens in kleiner Menge, durch die Nieren ausgeschieden wird. (Biochem. Ztschr. **7**. 421—30. 14/1. 1908. [29/11. 1907.] Neapel. Physiol. Inst. der Kgl. Univ.)
RONA.

Fil. **Bottazzi**, G. **D'Errico** und G. **Japelli**, *Wirkung des Adrenalins auf die Speichel- und Harnabsonderung.* Die Verss. der Vff. zeigen (Einzelheiten cf. Original), daß die der lokalen Einw. des *Adrenalins* ausgesetzten Submaxillarisdrüsen auf eine wiederholte starke Reizung der Chorda tympani nicht mehr reagieren: die Speichelabsonderung ist ganz aufgehoben. Erst einige Stunden nach der Einw. des Adrenalins ruft wiederholte, starke Reizung der Chorda die Absonderung eines zähen Speichels hervor. Bei der Injektion des Adrenalins in den Harnleiter nimmt die Geschwindigkeit der Absonderung des Harns in der entsprechenden Niere ab, der Harn selbst zeigt eine niedrigere molekulare Konzentration und eine geringere elektrische Leitfähigkeit als der von der nicht adrenalisierten Niere abgesonderte Harn. Im allgemeinen tritt die Wrkg. des Adrenalins auf die Nierengefäße viel weniger deutlich hervor als auf die Blutgefäße der Submaxillarisdrüse. Die beobachteten Wrkgg. sind jedoch zum Teil auch durch die direkte Einw. des Adre-

nalins auf die Drüsenzellen zu erklären. (Biochem. Ztschr. **7**. 431—70. 14/1. 1908. [29/11. 1907.] Neapel. Physiol. Inst. der kgl. Univ.) RONA.

W. Hein, *Über die Wirkungen des Steinkohlenteers auf Fische und einige Wirbellose.* Die Teergifte wirken bei allen untersuchten Tierklassen als spezifische Nervengifte. Forellen von 8—8,5 cm Länge stehen in Verdünnungen von 1:80000 in 18—20 Stdn. noch mit Sicherheit um, größere Forellen sind etwas widerstandsfähiger; bei Verdünnungen von 1:233500 zeigen sie nervöse Reize der Kiemen, andere Fische (Barbus, Aspius, Gobio, Salmo irideus) sind etwas widerstandsfähiger. Der Teer bedarf im stehenden W. einer gewissen Zeit, um dasselbe mit Giften anzureichern. Das Maximum der Giftigkeit wird je nach der Dicke des Teerbelages und dem Teerquantum zu verschiedener Zeit eintreten. Je feiner die Verteilung des Teers auf der Unterlage oder im W. ist, desto rascher wird das Maximum der Giftigkeit eintreten. Im fließenden W. reichte eine durchschnittliche Verdünnung von ca. 1:235000 noch hin, um die typischen Erscheinungen des Kiemenreizes zu bewirken. — Das mit Teerwasser angereicherte W. behält seine Giftigkeit lange Zeit bei. Nachdem in den Verss. die höchste Giftigkeit mit der 12.—13. Stde. erreicht war, nahm die Giftigkeit bis zur 130.—140. Stde. ab, um dann bis zur 200. bis 210. Stde. um das 3—4-fache an seiner Wrkg. zu verlieren.

Die Teergifte verleihen dem Fleisch der Fische in Verdünnungen von 1:700000 nach 6 Stdn. einen geringen Geschmack. Verdünnungen von 1:40000 u. 1:20000 machen sie in 1. Stde. 40 Min. stark nach Teer schmeckend, resp. ungenießbar. Die untersuchten Wirbellosen scheinen im allgemeinen bedeutend widerstandskräftiger als die Fische zu sein. (Ber. a. d. Kgl. Bayer. Biol. Vers.-Stat. München **1**, 93—114. München.) PROSKAUER.

Carl J. Wiggers, *Die Innervation der Cerebralgefäße durch Arzneistoffe beeinflußt.* Ausführlich beschreibt Vf. den Einfluß von Stimulantien, wie purgierende Salze, Ergotin; $BaCl_2$ u. Eserin, ferner von hemmend wirkenden Substanzen, $CaCl_2$, $MgCl_2$ u. $MgSO_4$ auf die Rollbewegungen der Peristaltik. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 206—33. 1/10. 1907. Michigan. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

Frederic S. Lee, *Der Einfluß normaler, Müdigkeit hervorrufender Substanzen auf den Muskel.* Vf. teilt eingehende Verss. über den Einfluß von Müdigkeit hervorrufende Substanzen, wie CO_2, Paramilchsäure u. Kaliummonophosphat auf die Aktivität u. Leistungsfähigkeit der Muskeln mit. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 170 bis 179. 1/10. 1907. New-York. College of Physicians and Surgeons. Columbia Univ. Department of Physiol.) BRAHM.

G. W. Hall, *Über Glucolyse.* Durch Unterss. über den Mechanismus der Zerstörung von d-Glucose im tierischen Organismus konnte Vf. feststellen, daß Pankreas allein keine bemerkenswerten Mengen von d-Glucose zerstört, Muskeln dagegen kleine Mengen. Eine Mischung von Pankreassaft u. Muskelsaft zerstört erhebliche Mengen *d-Glucose*. Diese Mischung wirkt noch kräftiger, wenn an Stelle von Pankreassaft ein alkoh. Extrakt von gekochtem Pankreas tritt. Das *aktive Prinzip des Pankreas* wird völlig durch Phosphorwolframsäure ausgefällt. Arabinose, Lactose und Lävulose, den gleichen Einflüssen ausgesetzt, werden nicht angegriffen. Trypsin oder andere Bestandteile des Pankreas besitzen einen schädigenden Einfluß auf die aktive Muskelsubstanz. Die Benutzung von Mono- und Dinatriumphosphat zur Erhaltung der Neutralität ist bei den vorliegenden Verss. empfehlens-

wert. Bakterienwrkgg. waren bei den vorliegenden Verss. ausgeschlossen. (Amer. Journ. Physiol. 18. 283—94. 1/4. 1907. HARVARD Medical School. Biolog.-chem. Lab.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. J. J. Vandevelde und **L. Bosmans**, *Über den Einfluß von Kohlehydraten auf die Gärung des Brotteigs.* Untersucht wurden in W. unl. u. l. *Stärke*, *Dextrin*, *Saccharose* und *Glucose* in ihrer Wrkg. auf die Brotgärung. Stärke und Dextrin üben einen weniger deutlichen Einfluß aus, die Wrkg. von Rohr- und Traubenzucker aber war sehr bemerkbar. Dextrin steht in seiner Wrkg. zwischen Stärke u. Zucker. Am Anfang der Gärung (nach 4 Stunden) übt die Konzentration einen ungünstigen Einfluß aus; je höher die Konzentration, um so langsamer die Gärung. Nach 24 Stunden aber zeigt sich nur noch mit Stärke und Dextrin eine Verlangsamung, während sich bei Rohr- und Traubenzucker mit rund 10% ein Optimum entwickelt. Als Disaccharid wurde dann noch *Lactose* in den Kreis der Unters. gezogen. Sie übt einen noch günstigeren Einfluß auf die Brotgärung aus als Trauben- und Rohrzucker und kommt allein für die gärungsgünstige Wrkg. der Milch in Brot in Betracht, weil von den übrigen Milchbestandteilen die *Fette* keinen Einfluß, die *Caseine* aber nur einen schlechten haben. (Koninklijke Vlaamsche Academie voor Taal- und Letterkunde **1907**. 29 Seiten. [Dez. 1907.] Gent. Nahrungsmittelschule. Sep. v. Vff.) LEIMBACH.

Gerda Troili-Petersson, *Studien über das Wachstum des Bacterium typhosum und des Vibrio cholerae in sterilisierten und nicht sterilisierten Abfallstoffen und Abwässern.* Typhusbazillen vermehren sich reichlich in sterilen Extrakten von verwestem Seegras u. Laub, ebenso in Sinkstoffen vom Boden des Norrströms (Stockholm) und im Filterschlamm, weniger im Bilschwasser und kaum im Kloakenwasser. Die Choleravibrionen verhielten sich ähnlich, nur daß sie auch im Bilschwasser reichlich wuchsen. Die Typhusbazillen können sich bei Ggw. von Wasserbakterien im Filterschlamm stark vermehren, und haben sich in einer mit Filterschlamm bedeckten hohen Sandschicht auch zu den unteren Teilen desselben verbreitet. Die Verss. über das Wachstum der Choleravibrionen bei Ggw. von anderen Bakterien sind noch nicht abgeschlossen, sie deuten aber darauf hin, daß eine Vermehrung dieser Vibrionen in nicht sterilem Bilschwasser sowie Filterschlamm mit Zusatz von nichtsterilem Leitungswasser unter Umständen stattfinden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **45**. 5—15. Stockholm. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

S. Krzemieniewski, *Physiologische Untersuchungen über Azotobacter chroococcum Beij.* (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 560; C. **1907**. I. 1701.) Das Maximum an N-Gewinn erzielt man in mit frischer Erde geimpften Nährlsgg.; es wird CO_2 und H_2 gebildet, O_2 und N_2 verbraucht. In Reinkulturen von *Azotobacter chroococcum* ist der *Stickstoffgewinn* viel geringer; es wird dabei ebenfalls reichlich O_2 verbraucht, und CO_2, aber kein H_2, gebildet. Versetzt man die mit der Reinkultur geimpfte Lsg. mit pasteurisierter oder sterilisierter Erde, so bekommt man wieder ansehnliche N-Gewinne. Wss. Bodenauszüge, bei 120° im Autoklaven gewonnen, erhöhen die N-Bindungsfähigkeit des Azotobakter nicht, wohl aber l. oder unl. Salze von Humusstoffen. Die N-Gewinne in Reinkulturen sind bei konstanter Menge von humussauren Salzen von der Menge Glucose in der Nährlsg. abhängig und umgekehrt. — Enthält die Nährfl. Glucose, so ist das Verhältnis $CO_2 : O_2 > 1$, bei Mannit < 1, stets aber nahezu $= 1$. Azotobakter ist ausgesprochen

aerob; die intramolekulare Atmung ist sehr gering. Reinkulturen bilden weder S. noch A., und als einziges gasförmiges Prod. CO_2. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 746—49. Juli 1907. Krakau. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Doerr und **H. Raubitschek**, *Über ein neues Desinfektionsverfahren mit Formalin auf kaltem Wege.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **45**. 77 bis 81. 8/10. 1907. 179—91. 24/10. 1907. Bakter. Lab. der K. u. K. Militärsanit.-Komit. — C. **1907**. II. 829). PROSKAUER.

Alois Kreidl u. **Alfred Neumann**, *Über einen neuen Formbestandteil in der Milch (Lactokonien).* Im ultramkr. Bild unterscheidet sich die Frauenmilch von Kuh-, Kaninchen-, Katzen-, Hunde- u. Meerschweinchenmilch durch die Abwesenheit eines korpuskulären Elementes. In den erwähnten Milcharten ist das Plasma dicht erfüllt von einer großen Menge kleinster Teilchen, welche lebhafte molekulare Bewegung besitzen. Verff. sind mit Verss. beschäftigt, die Natur dieser Teilchen, die sie vorläufig Lactokonien nennen, festzustellen. (Wien. klin. Wchschr. **21**. 23. 13/2. Wien. Physiol. Anst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hans Much, *Über Bakteriocidine in Perhydrasemilch.* Die 4 Stdn. alte Perhydrasemilch (Dtsch. Med. Wochenschr. **32**. 1729; C. **1906**. II. 1860) erwies sich Typhusbazillen, dem Staphylococcus pyogenes aureus und auch Colibazillen gegenüber von baktericider Wrkg., womit gleichzeitig der Beweis für die Ggw. bakterieider Stoffe in der Kuhmilch überhaupt gegenüber denselben Bakterien einwandfrei erbracht ist. Auch die erst nach 24 Stdn. vom H_2O_2 befreite Perhydrasemilch zeigte sich gegen die beiden erstgenannten Bakterienarten bakteriecid. Die H_2O_2-Behandlung schadet also nicht nur nicht der baktericiden Kraft, sondern übt vielmehr noch eine konservierende Wrkg. aus. Bei der auf 50° erwärmten Perhydrasemilch trat nur die Wrkg. gegen Colibakterien nicht mehr zutage; die letzteren zeigten nur eine Entwicklungshemmung. In der Perhydrasemagermilch, d. h. also in der Kuhmagermilch überhaupt, kommt gleichfalls gegen Typhuskeime u. Staphylokokken deutliche Bakteriocide zustande. Milch, der erst 20 Stdn. nach dem Melken H_2O_2 zugesetzt wurde (atypisch hergestellte Perhydrasemilch), erwies sich zwar keimfrei, aber ihre bakterieide Kraft war nicht mehr so einwandfrei erkenntlich, wie in den Proben mit gleichaltriger, typisch hergestellter Perhydrasemilch. Man konnte hier nur eine Wachstumshemmung in den Rohmilchproben gegenüber den Proben mit gekochter Milch erkennen.

Durch das Perhydraseverf. ist es also möglich, die Bakteriocidine durch 24 Stdn. in der Milch zu erhalten, was bei gewöhnlicher roher Kuhmilch nicht möglich ist. (Münch. med. Wchschr. **55**. 384—86. 25/2. Hamburg. Abtlg. f. exper. Therap. des Eppendorfer Krankenh.) PROSKAUER.

H. Matthes und **F. Streitberger**, *Über die Refraktion des Butterfettes, der Margarine, des Schweinefettes, des Cocosfettes, des Kakaofettes und deren wasserunlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren.* Vf. haben die von ihnen und teilweise von **Fritz Müller** für einige Fette und deren Fettsäuren ermittelten Refraktometerwerte in Tabellen zusammengestellt. Demnach liegt die Differenz zwischen der Refraktion des Fettes und der nichtflüchtigen Fettsäuren bei den ermittelten Werten innerhalb folgender Grenzen: Butter 11,2—11,5, Margarine 13,2—13,7, Cocosfett 16,1—16,5, Schweinefett 13,2—14,5, Kakaobutter 12,4—12,7. Auf Grund dieser Resultate be-

zeichnen die Vff. die Hoffnungen HOTONs (Rev. intern. des falsific. **19**. 115; C. **1907**. I. 579), daß es mit Hilfe der Refraktionsdifferenzen von Fetten und Fettsäuren gelingen werde, Fälschungen nachzuweisen, als nicht erfüllt. (Pharm. Zentralhalle **49**. 119—21. 13/2. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) HEIDUSCHKA.

E. Kayser und **E. Manceau**, *Über das Zähewerden der Weine.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 725; **143**. 247; C. **1906**. I. 1448; II. 697.) Im weiteren Verlauf ihrer Arbeit konstatierten Vff. die Ggw. von 2 Gruppen von Bakterien der genannten Krankheit. Die Keime der ersten Gruppe sind bereits beschrieben; sie bilden nahezu geradlinige Ketten, vermehren sich in der zuckerhaltigen Peptonbouillon sehr leicht, sind gegen ziemlich beträchtliche Säuremengen beständig und greifen die Lävulose rascher als die übrigen Zucker an. Die Mikroorganismen der zweiten Gruppe zeigen ebenfalls die Form des kurzen Stäbchens, sind in langen, gekrümmten Ketten angeordnet, sind weit empfindlicher gegen S. und greifen vorzugsweise die Glucose an; die Peptonbouillon behagt ihnen weniger. Außerdem spielen gewisse aerobe Mikroorganismen eine wichtige Rolle in der Krankheit des Zähewerdens der Weine, und zwar nicht nur dadurch, daß sie die Vermehrung der anaeroben Keime des Zähewerdens bewirken oder erleichtern, indem sie dieselben gegen die Einw. der Luft schützen, sondern auch dadurch, daß sie mit diesen Keimen wirkliche Vereinigungen bilden. Die fremden Keime können die Vorliebe der Bakterien des Zähewerdens für gewisse Zucker modifizieren. Unter diesen fremden Mikroorganismen fanden Vff. Hefen, Mycodermen u. 4 aerobe, von MANCEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 352; C. **1907**. II. 1006) bereits als Erreger der Blausucht der Champagnerweine gekennzeichnete Mikroben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 92—94. [13/1.*].) DÜSTERBEHN.

Otto Rammstedt, *Fettreicher und fettarmer Kakao.* Nach Meinung des Vf. haben fettreicher und fettarmer Kakao ihre Berechtigung. Die gegnerischen Ansichten versucht er zu widerlegen, indem er ihnen die Feststellungen derjenigen Autoren, die sich in ähnlichem Sinne wie er aussprechen, gegenüberstellt. Auch wendet sich Vf. gegen die Festsetzung einer Fettgrenze, nach seiner Ansicht ist nur die möglichst genaue Angabe des Fettgehaltes anzustreben. (Apoth.-Ztg. **23**. 123—25. 12/2.) HEIDUSCHKA.

A. Goris und **L. Crété**, *Untersuchungen über das „Mehl von Netté" genannte Fruchtfleisch.* Das Mehl von Netté (oder Nété, bezw. Néré), ein Nahrungsmittel der Eingeborenen des tropischen Afrikas, führt seinen Namen mit Unrecht, da es keine Stärke enthält. Es ist das im reifen Zustande trockene, zerreibliche Fruchtfleisch der Schoten von Parkia biglobosa Benth. Eine etwa 2 Monate alte Probe enthielt 4,90% W., 4,96% Asche, 0,383% P_2O_5, 0,624% Gesamt-N, 1,30% in CS_2 l., 56,67% in A. l., 72,00% in W. l. Stoffe. Die in CS_2 l. Substanz, eine rötlichgelbe M. vom Butterkonsistenz, enthielt außer Fett ein Cholesterin. Die in W. l., in A. unl. Substanz bestand aus Pektin. Die in W. und A. l. Substanz ist ein Gemisch von Saccharose, Glucose und Lävulose, und zwar enthält die Pulpa 25% Saccharose und 20,50% Glucose + Lävulose. Da anscheinend mit der Zeit der Saccharosegehalt der Pulpa abnimmt, dürfte er in der ganz frischen Frucht noch größer sein. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 187—89. [27/1.*].) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

L. Mohr, *Untersuchungen über den Diabetes mellitus.* Vf. studiert die Diabetesfrage durch Stoffwechselversuche an gesunden und diabeteskranken Hunden im Zuntzschen Respirationsapp. Dabei wird der vielfach bewiesene, abnorm hohe Eiweißzerfall im diabetischen Organismus bestätigt. Nach Pankreasexstirpation zeigt sich eine bedeutende Steigerung des Gesamtstoffwechsels, u. zwar derart, daß sie nicht allein durch geringere Ausnützung der Nahrung infolge mangelhafter Fett- und Eiweißverdauung bedingt sein kann, sondern auch auf einer durch den Ausfall des Pankreas verursachten Störung in der gesamten Ernährung beruhen muß. Dafür spricht auch eine bedeutende Erniedrigung des Respirationsquotienten ($CO_2 : O_2$), die noch größer ist, als durch eine Umwandlung von Fett in Zucker erklärt werden könnte. Die von Falta, Stähelin und Grothe (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 199; C. **1907**. II. 1003) vermutete Zuckerretention im diabetischen Organismus wird experimentell bewiesen, indem das Serum eines pankreaslosen Hundes, dessen Harn zuckerfrei war, einen Zuckergehalt von 0,32% hatte. Fraktionierte Gasanalysen bei reiner Eiweißnahrung führen zu dem Schluß, daß der Diabetiker wie der Gesunde aus dem Eiweiß Zucker bildet (Erniedrigung des Respirationsquotienten) und diesen oxydiert (Erhöhung des Respirationsquotienten), daß aber die Verbrennung beim Diabetiker später (langsamer) in Gang kommt als beim Gesunden. Daß das Oxydationsvermögen für die Kohlehydratmolekel noch vorhanden ist, wird durch Best. des respiratorischen Quotienten und des Harnzuckers nach intravenöser Injektion von Rohrzuckerlsg. bestätigt. Die Resultate Lüthjes (Ztschr. f. klin. Med. **42**. 402), wonach eine Gesetzmäßigkeit zwischen Außentemperatur u. Glykosurie besteht, werden nicht bestätigt. Vf. widerlegt die Theorie Lüthjes, wonach in der Kälte aus Eiweiß mehr Zucker gebildet werden soll als in der Wärme. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 910—46. 1907. Berlin. II. Med. Klinik.) Abderhalden.

Hugh Mc Guigan und **Clyde Brooks**, *Der Mechanismus der experimentellen Glucosurie.* Experimentelle Glucosurie ist nicht die Ursache einer gesteigerten fermentativen Aktivität. Unter dem Einfluß von Ptyalin beschleunigen alle Eiweißkörper die B. von Zucker. Freier Zucker im Blut tritt leicht in den Harn über; infolgedessen muß der normalerweise im Blute enthaltene Zucker mit einem großen Molekül gepaart sein, welches dessen Durchgang durch das Nierenepithel hindert, oder aber das Nierenepithel besitzt keinen selektiven Einfluß auf diese Verb. Bei Ggw. von freiem Zucker im Blut schützt $CaCl_2$ denselben nicht vor dem Durchgang durch das Nierenepithel. Die Permeabilität der Niere hat nur geringen Einfluß auf den Mechanismus der experimentellen Glucosurie. Die Pathologie derselben ist wahrscheinlich bedingt durch Änderungen der protoplasmatischen Aktivität der Zelle und ist unabhängig von der fermentativen Aktivität. Der Mechanismus der experimentellen Glucosurie beruht wahrscheinlich auf einer anormalen Aufspaltung einer Glykogenproteinverb. Alle Salze, welche diese Spaltung bewirken, führen Glucosurie herbei. Durch Bildung einer stabilen Verb., vielleicht im Sinne $Ca<^{\text{Protein}}_{\text{Glykogen}}$, verhindert $CaCl_2$ das Auftreten der Glucosurie. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 256—66. 1/4. 1907. Washington. Univ. Physiolog. Lab. und Chicago. Univ. Hull. Physiolog. Lab.) Brahm.

Theo C. Burnett, *Die Erzeugung von Glucosurie bei Kaninchen durch intravenöse Injektion von Seewasser, das dem Blute isotonisch gemacht wurde.* Durch

Verss. an Kaninchen konnte Vf. nachweisen, daß die durch intravenöse Injektion von Seewasser herbeigeführte Glucosurie durch die darin enthaltenen Mg-Salze bewirkt wird. (Journ. of Biol. Chem. 4. 57—62. Jan. 1908. [11/11. 1907.] California. Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiolog. Lab.) BRAHM.

K. Ehrmann, *Über Albuminurie und über die Ausscheidungsverhältnisse der Salicylsäure aus dem Organismus von Gesunden und Gelenkrheumatikern.* Normale Individuen vertragen, nach den Verss. an Menschen und Tieren, 5 g Natriumsalicylat pro die; bei fortgesetzten Dosen trat nur in wenigen Fällen Albuminurie auf, die aber trotz fortgesetzter Verabreichung nach einer einmaligen Dosis wieder verschwand. Bei den Versuchspersonen, die einmal Eiweiß ausgeschieden hatten, trat die Albuminurie auf, sobald sie Salicylat nahmen. Die stärkste Ausscheidung von Salicylsäure fiel nicht mit dem Auftreten von Eiweiß zusammen. — Die Dauer der Salicylsäureausscheidung betrug meist 36—48 Stunden; gleichzeitige Einnahme von Alkalien beschleunigte die Ausscheidung. (Münch. med. Wchschr. 54. Nr. 52. Berlin. Experim. biol. Abtlg. Patholog. Inst. Univ. Berlin. Sep. v. Vf.) PROSK.

B. J. Dryfuss, *Chemische Untersuchungen über die Ätiologie der Eklampsie.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Der Unterschied im Gehalt an nichtkoagulablem Stickstoff in normalen und eklamptischen Placenten deutet auf die Möglichkeit hin, daß im eklamptischen Organe eine Autolyse stattgefunden hat. Bei Prüfung auf Selbstverdauung findet man, daß gewisse Enzyme aktiver sind als bei Autolyse im selben Stadium eines normalen Organes; außerdem kann man noch die verstärkenden Wrkgg. anderer Enzyme (darunter hauptsächlich die eines von SAVARÉ entdeckten das Blut koagulierenden Enzymes) als Kausalfaktor bei der Entstehung der Eklampsie hinzurechnen. Die Milchsäure ist nicht die Ursache der Eklampsie. (Biochem. Ztschr. 7. 493—524. 14/1. 1908. [4/10. 1907.] New-York. Department of Chemistry, CORNELL Univ. Medical College.) ROSA.

Pharmazeutische Chemie.

F. Zernik, *Die wichtigsten neuen Arzneimittel des Jahres 1907.* (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 81; C. 1907. I. 1065). In dem vorliegenden Ref. sind nur die an a. O. nicht erwähnten Mittel genannt worden. — Das *Antan* (C. 1907. I. 420), welches beim Aufbewahren an Wirksamkeit verlor, kommt jetzt nicht mehr in gemischtem Zustande in den Handel; die Komponenten sind durch gesonderte Verpackung getrennt und mischen sich erst beim Ausleeren in das Entwicklungsgefäß. — *Ptyophagon* ist ein mit NaOH versetztes Kresolpräparat, das in 3,5 und 7 g schweren Tabletten in den Handel kommt. — *Paralysol* sollte nach SEEL aus 15% fester Seife und 85% der p-Verb. $CH_3 \cdot C_6H_4OH + CH_3 \cdot C_6H_4OK$ bestehen, während nach der vom Vf. ausgeführten Unters. die Paralysolpastillen in runden Zahlen aus 75% einer Mischung aus etwa gleichen Teilen m- u. p-Kresol in Form der festen Kaliumdoppelverb., 15% Natronseife, 10% Talkum und Bolus und etwas Cumarin bestehen. — *Formidin* (C. 1907. I. 1450) ist kein chemisch einheitliches Prod. — Bei der Unters. von 2 weiteren Proben *Jodofan* (l. c.) fand Vf. nur 3,5% Jod anstatt der berechneten 47,75%. — *Eston*, *Subeston* und *Formeston* (C. 1907. II. 352. 1931) erwiesen sich bei der vom Vf. ausgeführten Unters. als aluminiumsulfathaltig und entsprachen den von den Fabrikanten angegebenen Formeln nicht. — *Bleno-Lenicet* ist eine 5—10%ig. Verreibung von Lenicet mit *Euvaseline*, einem Gemisch von weißer Vaseline, reinem Ceresin u. wasserfreiem Lanolin. — *Sulfoid* ist kolloidaler S, welcher nach dem Verf. des DRP. Nr. 164664 (C. 1905. II. 1756

dargestellt wird, bei der Aufbewahrung aber teilweise in die unl., krystallisierte Modifikation übergeht.

Euscopol ist optisch inaktives Scopolamin. — *Diäthylbarbitursäure-Höchst* ist identisch mit Veronal, *Dipropylbarbitursäure-Höchst* mit Proponal. — *Tylmarin* ist Acetyl-o-cumarsäure, *Salamid* Salicylsäureamid. — *Monotal* (C. **1907**. I. 1449) heißt jetzt der Methylglykolsäureester des Guajakols. — *Sophol* (DRP. Nr. 188435; C. **1908**. I. 74) enthält jetzt konstant 20% Ag; es darf wie Protargol nur in der Kälte gel. werden. — *Ferrosin* (jetzt *Phosidin* genannt) und *Asferrin* (*Asferryl*) sind phosphorsaure, bezw. arsensaure Eisensalze, die durch Behandlung mit Weinsäure in l. Form gebracht und aus dieser Lsg. wieder abgeschieden sind; unl. in verd. SS., l. in Alkalien und NH_3. Im *Hydrarsyl* dürfte das entsprechende saure Quecksilber-Arsensäuresalz vorliegen. Phosidin, ein gelbliches, lichtempfindliches Pulver, soll 12% Fe, Asferryl, ein grünlichgelbes Pulver, 23% As und 18% Fe, Hydrarsyl, ein weißes Krystallpulver, 40% Hg u. 24% As enthalten. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 4—32. [9/1.*] Steglitz.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Über das angebliche Triphenocollcitrat* (*Citrocoll*). (Vgl. die Mitteilung von ZERNIK über Aspirophen, C. **1907**. I. 1065). Das Citrocoll, angeblich neutrales citronensaures Amidoacet-p-phenetidin, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2C_6H_8O_7$, F. 193°, dargestellt aus Amidoacet-p-phenetidin und Citronensäure, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch. Wurde das Citrocoll wiederholt mit absol. A. ausgekocht, so ging eine Substanz von noch unaufgeklärter Konstitution, weiße Blättchen aus sd. W., F. 192—193°, in Lsg., während *einfach citronensaures Phenocoll*, $2C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_6H_8O_7$, prismatische Nadeln aus W., F. 198—200°, zurückblieb. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 42—44. [21/12. 1907.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Über den Wassergehalt des Atoxyls*. Der Wassergehalt des Atoxyls weist nicht unerhebliche Schwankungen auf. Vf. fand Werte zwischen 22,85 und 25,86%; berechnet für 5 Mol.: 27,36%, für 4 Mol.: 23,17%, für 3 Mol.: 18,44%. Vf. verlangt, daß das Atoxyl mit einem konstanten Wassergehalt in den Handel gebracht wird. (Apoth.-Ztg. **23**. 68. 25/1. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

E. M. Houghton und **H. C. Hamilton**, *Eine pharmakologische Studie über Cannabis Americana* (*Cannabis sativa*). Vff. stellten durch Verss. fest, daß die in den Vereinigten Staaten von Nordamerika u. Mexiko gewachsene Cannabis sativa mindestens ebenso wirksam ist, als die indische Pflanze. Ferner geben sie eine Methode an, wie man zuverlässig die physiologische Wrkg. von *Hanf* bei Hunden bestimmen kann. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 16—20. Januar 1908. [September 1907.] Detroit, Mich. Vortrag vor der wissenschaftlichen Abteil. der Amer. Pharm. Ges.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Saidorenko, *Beschreibung einiger Mineralien und Gesteine aus den Gipslagerstätten des Chotinschen Kreises im Gouvernement Bessarabien. Amorpher Schwefel*, wie die künstlich gewonnene Schwefelblüte im Gemenge mit krystallinischem, also nur teilweise in CS_2 l., bildet pulverige Belege auf Gipsbruchflächen (erstes sicheres natürliches Vorkommnis). *Pseudomorphosen von Schwefel nach Cölestin* finden sich in weichem Kalkstein unweit der Stadt Schabelman. (Mem. Soc. Natur. d. l. Nouvelle-Russie [Odessa] **27**. 107 N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 377—80. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

Edgar T. Wherry, *Radioaktive Mineralien aus Pennsylvanien und ihre Einwirkung auf die photographische Platte.* Die Verss. wurden angestellt, indem CRAMERsche X-Strahlenplatten, in schwarzes Papier gewickelt, gewöhnlich 3 Wochen lang der Einw. der aufgelegten Mineralien ausgesetzt und dann in einem aus 2 Teilen Metol und 1 Teil Hydrochinon bestehenden Entwickler von gegenüber der gewöhnlichen doppelter Konzentration 10 Minuten lang entwickelt wurden. Die namentlich in Pegmatiten hoch metamorpher Schiefer und Gneise Pennsylvaniens enthaltenen geprüften Mineralien führen zum Teil über 50% Uran und lieferten in diesem Falle schon nach einer Stunde deutliche Bilder. Die Niobate waren alle aktiv, gewöhnlich aber nur schwach, der Euxenit von Morton gab einen sehr starken Druck, mag aber auch 10 oder mehr % Uran enthalten. Die Monazite, Allanite und Zirkone waren aktiv, der Lanthanit aber ergab ein negatives Resultat, desgleichen Rutil, Titanit, Scheelit und Orthoklas. Im allgemeinen wurde die Erfahrung bestätigt, daß Uran oder Thor anwesend sein müssen, wenn die Platte beeinflußt werden soll. Die Gesamtheit der Verss. und Resultate ist in einer Tabelle zusammengestellt. (Journ. Franklin Inst. **165**. 59—78. [7/11.* 1907.].) ETZOLD.

I. Saamoilow, *Über Goldkrystalle aus der Goldwäsche Wernyi (Lenaer Goldrayon).* Die Analyse 92,02 Au, 8,20 Ag, Sp. Fe führt auf die Formel Au_5Ag, $D^{14,5}$. 18,14. (Verh. Min. Ges. St. Petersburg **43**. 237—42; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 353. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

G. Katterfeld, *Über Platin in einem uralischen Schwefelkies.* Ein aus der Andrejewskijgrube bei Issetsk stammender Pyritwürfel enthält 0,00029 Pt, 0,00005 Au, 0,00009 Ag, Sp. Cu. (Bull. Soc. ouralienne d'amat. d. sc. nat. **25**. 6—7; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 354. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

G. Lindström, *Über das sogenannte Tellurwismut von Riddarhyttan.* Das von BERZELIUS als Tellurwismut beschriebene Mineral besteht aus 79,47 Bi, 0,57 Cu, 0,17 Fe, 18,42 S, 0,95 Te, 0,50 Unl., ist also *Wismutglanz*. (Geol. Förem. i Stockholm Förhandl. **28**. 198; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 356. 25/1. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

W. J. H. Moll, *Die Dispersion des Steinsalzes.* Die Dispersion des Steinsalzes haben RUBENS (Ann. der Physik [3] **60**. 724) u. LANGLEY (Ann. Astr. Obs. of the Smiths. Inst. **1900**. 1.) durch die Formel von KETTELER dargestellt und im sichtbaren Gebiet befriedigende Übereinstimmung gefunden. Für längere Wellen ist die Beziehung zwischen Brechungsindex und Wellenlänge komplizierter, sie kann nicht durch eine Gleichung mit nur 3 Konstanten wiedergegeben werden, und die Formeln dieser beiden Forscher zeigen daher im infraroten Teile des Spektrums merkliche Abweichungen. Eine Formel, die MARTENS im ultravioletten Teil des Spektrums gewonnen hat (Ann. der Physik [4] **6**. 603), stimmt mit der von LANGLEY befriedigend überein, allerdings müßten noch Temperaturkorrektionen angebracht werden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 135—42.) SACKUR.

G. T. Prior, *Dundasit aus North-Wales.* Der bisher nur aus Tasmanien bekannte Dundasit fand sich zusammen mit Allophankugeln in einer M. lose zusammenhängender, langprismatischer Cerussitkrystalle auf der Welsch Foxdale-Grube nahe Trefriw, Carnarvonshire, Wales, bildet weiße, sphärische Aggregate oder Büschel von Nadeln, hat D. 3,25, Härte 2, Glasglanz, ist dem Dawsonit physikalisch und chemisch verwandt und hat nach der Analyse die Formel $PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$ oder $PbH_2(CO_3)_2Al_2(OH)_6$.

Pb_3O	Al_2O_3	Fe_2O_3	CO_2	H_2O (über 100°)	H_2O (bis 100°)	Unl.	Summe
43,20	21,39	1,61	16,45	13,60	1,41	1,80	99,46.

(Min. Mag. **14**. 167—69; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 357. 25/1. Ref. Busz.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Über Igelströms Chondroarsenit von Pajsberg.* FLINK fand an IGELSTRÖMs Originalmaterial physikalische, MAUZELIUS (siehe unten) chemische Übereinstimmung mit dem *Sarkinit*, so daß der Name Chondroarsenit zu streichen ist.

As_2O_5	MnO	MgO	CaO	H_2O	CO_2	Unl. ($BaSO_4$)	Summe
41,02	50,91	0,28	1,99	3,33	1,80	0,93	100,26.

(Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **28**. 401; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 375 bis 376. 25/1. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

P. Saustschinsky, *Über einen Fall von künstlicher Sillimanit- und Magnetitbildung.* In einem Ofen ist beim Brennen von Porzellan geschmolzener Pyrit auf einen Porzellanteller geflossen, wobei die genannten Minerale entstanden sind. (Compt. rend. Soc. Natur. St. Pétersbourg **37**. 158—66. 192—96; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 371. 25/1. Ref. DOSS.) HAZARD.

G. Tschernik, *Resultate der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung einiger Stufen von skandinavischen Gadoliniten.* Es wurden einige Analysen ähnlich wie Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 287; C. **1904**. I. 1218 durchgeführt, daraus die Formeln berechnet und mit den Resultaten sonstiger Analysen verglichen. Da dieser Vergleich nicht zu befriedigender Übereinstimmung führt, so wird hier auf die Wiedergabe der Analysen und Formeln verzichtet. (Verh. Min. Ges. St. Petersburg **43**. 467—520; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 361—68. 25/1. Ref. DOSS.) HAZARD.

Alessandro Roccati, *Rhodonit von Chiaves und einem anderen Orte der Valli di Lanzo.* Vf. fand den Rhodonit in Verb. mit Braunit anstehend in gestörtem Gneis u. zum Teil mit Serpentin vergesellschaftet. Die 5—10 cm mächtigen Gänge bei Chiaves bestehen außen aus Braunit, innen aus mehr oder weniger reichlichem Rhodonit mit D. 3,59 und 43,18 SiO_2, 53,25 MnO, 0,67 FeO, 1,33 CaO, 1,02 MgO, entsprechend der Formel $MnSiO_3$. Oft ist er infolge einer schwarzen Verwitterungsrinde unkenntlich. Bei Caselle und Croce di Chiaves schiebt sich zwischen den Rhodonit und Braunit ein Gemenge von Zirkon, Quarz und Rhodonit. (Atti R. Accad. d. Sc. Torino **41**. 365—71; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 359—60. 25/1. Ref. BAUER.) HAZARD.

W. Tarassenko, *Über einen Amphibol der Cummingtonitreihe aus der Timaschewaja-Balka südlich von Krijow-Rog.* Mit eisenschüssigen Quarsiten eng verbundene Amphibolgesteine enthalten eine tief dunkle, stark pleochroitische (1) u. eine helle, fast unpleochroitische Hornblende (2). In ersterer kommen auf $2\,CaM_3Al_2Si_6O_{12}$ u. $CaM_3Si_4O_{12}$ ungefähr $R_2Si_3O_9$ u. $6\,MSiO_3$ (M = Fe, Mn u. Mg, R_2 = Fe_2), so daß sich das Mineral der Cummingtonitreihe nähert. Das $MSiO_3$ kann zum Teil auf beigemischter heller Hornblende beruhen, von der die Trennung nicht vollkommen gelang. — Im hellen Amphibol herrscht $MSiO_3$ vor, auf $CaFe_3Al_2Si_3O_{12}$ kommen ungefähr $4\,Fe_2Si_2O_6$, $12\,MgSiO_3$ und $38\,FeSiO_3$. Durch diese Zus. und den polysynthetischen Bau nähert sich das Mineral dem Grunerit von Collobrières u. Salem, sowie dem Cummingtonit vom Michigansee.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O (bei 120°)	H_2O (beim Glühen)	Summe
1.	44,45	8,19	7,05	27,62	2,60	2,15	6,46	0,13	1,00	99,65
2.	49,10	2,00	7,53	33,19	0,40	6,60	0,85	0,28	0,45	100,40.

(Bull. Com. géol. St. Pétersburg **22**. 65—72; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 360. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

E. Fedorow u. W. Kolatschewsky, *Puschkinitkrystalle von der Werch-Isetskaja Datscha.* Die genaue Unters. ergibt Übereinstimmung der Konstanten mit denen des Epidots, dagegen sind optische Unterschiede vorhanden, indem der Puschkinit einen größeren optischen Achsenwinkel u. anderen Pleochroismus (gelblichgrün, dunkelbraun, grün) hat als der Epidot, auch ist ersterer häufig verzwillingt. Nach KUPFFERS Analyse ist die Formel $6SiO_2 \cdot 3(Al, Fe)_2O_3 \cdot 4CaO$ oder, da $(Fe, Al)_2O_3$ vielleicht zum Teil Verunreinigung ist, $9SiO_2 \cdot 4(Al, Fe)_2O_3 \cdot 6CaO$. Jedenfalls fehlt ein dem Epidot entsprechender Wassergehalt, D^{20}. 3,461.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
37,97	23,32	15,55	Sp.	22,06	0,31	0,29	0,11	0,27	99,84.

(Gornij-[Berg-]Journal **4**. 208—45; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 368—69. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

E. Fedorow, *Polyargit und Polyargitisierung.* In einem Gneis vom Weißen Meer ist der Feldspat (Anorthit) durch violetten Polyargit ersetzt. Der feinste Polyargitstaub besteht aus minimalen, stärker als Glimmer doppelbrechenden Nadeln. Härte ca. 3, D. 2,78. Die Polyargitisierung beginnt von einem Punkte aus u. folgt namentlich den Spaltflächen. In der äußeren Zone ist Kaolin beigemengt; jedenfalls aber ist das Mineral reiner als das norwegische. KUPFFERS Analyse ergibt nach einem Abzug für Anorthit die unten stehenden Zahlen u. die Formel $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (H_2, Na_2, K_2)O$. Vielleicht ist auch das Mn Verunreinigung.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
44,98	34,11	Sp.	0,34	1,82	6,06	3,63	4,98	95,92.

(Giornij-[Berg-]Journal **2**. 237—44; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 370—71. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

J. F. Kemp, *Sekundäre Anreicherung in Erzlagerstätten.* Kupfer ist in fast allen Verbb. ein besonders l. Metall u. kann aus den Lagg. durch organische und CO_2-haltige Substanzen, sowie S wieder ausgefällt werden. Bei dieser sekundären Mineralbildung gewinnt das Nebengestein Bedeutung. In Eruptivgesteinen reichert sich sekundär namentlich Kupferglanz, Kupferindig u. Kieselkupfer, im Kalkstein meist blaue u. grüne Carbonate u. rote Oxyde an. Als Ausgangspunkt der sekundären Kupfererze wird fast allgemein der Kupferkies angesehen. Dies trifft auch zu für Lagerstätten vom Typus Sudbury, wo Kupfer- u. Magnetkies in einem basischen Eruptivgestein zerstreut sind. An anderen Stellen (Butte in Arizona) war Cu-haltiger Pyrit Ausgangspunkt der sekundären Anreicherung. Chalkopyrit ist gewöhnlich primärer Entstehung, wurde sekundär nur je einmal in einem Covellin u. einem Bornit beobachtet. Bornit ist meist sekundär, primär nur in Pegmatiten der Copper Mountains. Covellin und Kupferglanz sind stets sekundär. Enargit, Famatinit, Tetrahedrit u. Tennantit sind meist sekundär, manchmal aber auch primär (Clear Creek Co., Colorado). Melaconit bildet sich als Oxydationsprod. bei O-Überschuß, bei weniger O entsteht Cuprit, der sich oft im eisernen

Hute findet u. auch durch unvollständige Oxydation u. Reduktion von Sulfaten u. Carbonaten entsteht. Malachit u. Azurit sind die gewöhnlichen Oxydationsprodd. der Cu-Sulfide. Chrysokoll entsteht besonders in porösen Silicatgesteinen, wie in Tuffen. Gediegen Kupfer ist das letzte Reduktionsprod. aller Kupfermineralien. (Econ. Geol. 1. 11—25; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 419—21. 25/1. Ref. STUTZER.)

HAZARD.

A. C. Lane, *Der porphyrische Habitus der Gesteine.* Es werden fünf Gruppen von Einsprenglingen nach der Entstehungsweise unterschieden. Vf. geht von der Annahme aus, daß das Erdinnere fest ist, die MM. besitzen dort infolge des hohen Druckes ihre dichteste Gestalt, sind also in krystallinischer Form verfestigt. Bei Nachlaß des Druckes verflüssigen sie sich ganz oder teilweise, bei wieder zunehmendem Druck, ebenso bei abnehmender Temperatur, werden sie unter der Einw. sich entwickelnder Mineralisatoren wieder fest u. können so mehrfach fl. und fest werden. Nun sind: 1. *Brotokrystalle* korrodierte Überreste uralter Verfestigungen in der Tiefe, deren Prodd. durch Verflüssigung das spätere Magma lieferten, verwandt mit LACROIX' homoeogenen Einschlüssen. (Quarze mancher Porphyre, Biotite u. Hornblenden mancher Basalte). 2. *Rhyokrystalle* bilden sich während der Eruption und sind daher gern fluidal angeordnet. (Einsprenglinge mit Zonarstruktur, Feldspate). 3. *Eokrystalle* stehen ihren Bildungsbedingungen nach den Verhältnissen des Magmas, unmittelbar nachdem es an den Verfestigungsort gelangt ist, nahe. Sie sind naturgemäß nach dem Zentrum hin größer, als am Rande, sind die ältesten Prodd. der jüngsten Bildungsperiode und gehören in ihrem Kern oft zur 2. Gruppe. 4. *Orcikrystalle* sind solche, deren Bildungsbedingungen ungefähr in der Mitte zwischen den Temperaturen der injizierten M. und des Nebengesteines liegen, sie sind am Salband größer als in der Mitte, gegen Temperaturschwankungen aber sehr empfindlich, so daß neben großen auch ganz kleine Krystalle liegen. 5. *Metakrystalle* sind die durch Metamorphose in verfestigten Gesteinen entstehenden großen Neubildungen (Staurolith, Chloritoid, Granat etc.). (Bull. Geol. Soc. of America 14. 385—406; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 416—18. 25/1. Ref. MILCH.)

HAZARD.

A. Osann, *Über einige Alkaligesteine aus Spanien. Fortunit* scheint eine feldspatfreie Randfacies des Trachyts zu sein, die OSANNs Verit von Vera Garucha sehr ähnelt, in bräunlichgelbem Pechsteinglas Olivin, Glimmer (Phlogopit) und Diopsid führt u. nahe Beziehungen zu CROSS' Orendit-Wyomingitreihe aufweist. — Als Muttergestein des bergmännisch gewonnenen *Apatits* von Jumilla wurde ein gleichfalls den Orenditen u. Wyomingiten nahe stehendes Eruptivgestein erkannt u. — wie der Fortunit u. Trachyt — analysiert, das als erstes aus Spanien bekannt werdendes reichlichen Leucit, in Analcim umgewandelt, führt. (ROSENBUSCH-Festschrift 1906. 263—310; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 407—9. 25/1. Ref. JOHNSEN.)

HAZARD.

Jean Chautard u. Paul Lemoine, *Über die Entstehung gewisser Toneisenerze. Lateritische Zersetzung.* Vff. teilen eine Reihe von Analysen, namentlich lateritisch verwitternder Diabase aus Guinea mit, aus denen hervorgeht, wie bei dieser Verwitterung die Kieselsäure frei wird, dagegen Titan, Eisen u. Aluminium sich relativ anreichern, so daß schließlich echte Toneisensteine entstehen können, besonders wenn noch das W. seine auslaugende Tätigkeit entfalten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 239—42. [3/2.*].)

HAZARD.

A. Lacroix, *Krystallisiertes Natriumfluorid als Bestandteil der Nephelinsyenite der Iles de Los.* In den bereits beschriebenen Nephelinsyeniten (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 984; 142. 681; C. 1906. I. 391. 1373), u. zwar in einer sehr feinkörnigen Varietät, befinden sich lichtcarminfarbene Flecken, die man zunächst für Eudialyt halten

könnte. In einer mittelkörnigen Modifikation treten sie größer, vom Aussehen des Schneeberger Erythrins, auf. Dieselben gehören einem neuen tetragonalen, nach drei Richtungen rechtwinklig spaltbaren Mineral an, welches das Licht schwächer als W. bricht. Es ist zerbrechlich, weicher als Calcit, hat D. 2,79, löst sich in W., besonders in der Wärme, bildet beim Auskrystallisieren vom Urmineral etwas abweichende Würfel u. Oktaeder u. besteht wesentlich aus Fluornatrium, das sich bis jetzt noch nicht frei in der Natur gefunden hat. Vf. schlägt den Namen *Villiaumit* vor u. neigt dazu, für dieses in W. l. Mineral in dem eruptiven Gestein primäre Entstehung anzunehmen; wäre es sekundär, so müßte es sich an Stelle einer unbekannten vollständig verschwundenen Substanz gesetzt haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 213—16. [3/2.*].) HAZARD.

W. Wahl, *Über einen Magnesiumdiopsid führenden Diabas von Källskeln, Skärgård von Föglö, Ålandsinseln.* Das Gestein besteht aus 20,8 Albit, 26,6 Anorthit, 6,2 Orthoklas, 32,8 Diopsid, 4,5 Magnetit, 2,6 Ilmenit, 0,1 Pyrit, 0,3 Apatit, 6,1 Quarz. Der Magnesiumdiopsid gleicht dem sog. Salit des Hunnediabases und hat folgende Zus.:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	MnO	MgO
52,03	1,59	15,28	3,59	8,73	0,01	0,30	5,37

CaO	BaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	FeS_2	H_2O	Summe
7,59	0,05	2,46	1,12	0,19	0,14	1,34	99,79.

(ROSENBUSCH-Festschrift **1906**. 399—412; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 409—10. 25/1. Ref. JOHNSEN.) HAZARD.

M. Rakusin, *Über die optische Untersuchung der Naphthasorten von Bibi-Eibat.* Der Vf. hat zunächst 8 Naphthasorten von Bibi-Eibat untersucht u. gefunden, daß sie an kohleartigen Substanzen etwa 2 mal reicher sind, als die von Balachany u. sich den natürlichen Gondronen nähern; sie gehören derselben geologischen Formation an. Die eine Naphtha, welche der größten Tiefe angehört (308 Sasch. 5 Fuß) und eine D. 0,8700 hat, wurde der fraktionierten Dest. unterworfen; die Fraktionen sind mehr oder weniger rechtsdrehend und zeigen dieselbe Rk. mit Trichloressigsäure, wie früher vom Vf. untersuchte Naphthasorten. Im allgemeinen läßt sich von den Destillationsbedingungen sagen, daß sie umso richtiger gewählt sind, je größer die Drehungswinkel der Destillate sind, und je weniger „kohlige" Substanzen der Rückstand enthält. Die Menge derselben hält Vf. für ein Maß zur Beurteilung des Alters der Naphtha, und hiernach ergibt sich folgende Skala für russische Fundorte:

Fundort	D. bei 15°	Koeffizient der optischen Undurchlässigkeit	Anmerkungen
1. Ssurachany . . .	0,7813	100 %	Optisch leere Naphtha
2. Anapa	0,8171	$2^1/_2$ „	
3. Balachany . . .	0,8760	$^1/_2$ „	
4. Bekerei	0,8732	$^1/_4$ „	
5. Bibi-Eibat . . .	0,8657	$^1/_4$ „	
6. Heilige Insel . .	0,9438	$^1/_8$ „	
7. Grosny	0,8707	$^1/_{24}$ „	Gehört zu einer anderen Gruppe

Als direkt vergleichbar sind nur Naphthasorten eines Rayons anzusehen. Außerdem muß man bei der Beurteilung des Alters in Betracht ziehen, ob die Naphtha

sich auf primärer Lagerstätte befindet, ob eine Mischung mit Naphthaarten benachbarter Lager eingetreten ist etc.

Weiterhin sucht der Vf. alle Faktoren, welche bei der Beurteilung des Alters einer Naphtha in Betracht zu ziehen sind, in eine Gleichung zu bringen, und derart zu Schlüssen über das Alter eines Erdöls zu kommen. — Etwas später bot sich dem Vf. die Gelegenheit, noch weitere 47 Naphthasorten von Bibi-Eibat und ihre Destillationsfraktionen in bezug auf ihre DD., optischen Eigenschaften und a. m. in ausführlicher Weise zu untersuchen. Das Material ist in mehreren Tabellen übersichtlich zusammengestellt worden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 802—14. und 1343—58. 29/1. Moskau. Chem.-bakteriol. Inst. von Dr. WERMEL.) LUTZ.

J. Thoulet, *Abnahme des Salzgehaltes des durch Sand filtrierten Meerwassers.* Beim Hindurchfiltrieren durch eine 40 cm hohe Quarzsandschicht nahm der Salzgehalt des Meerwassers nur in den ersten Anteilen des Filtrats um ein geringes ab, u. zwar ist diese Erscheinung auf molekulare Ansiehung des gel. Salzes durch den chemisch indifferenten, festen Körper zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 94—95. [13/1.*].) DÜSTERBEHN.

C. Klein, *Studien über Meteoreisen, vorgenommen auf Grund des Materials der Sammlung der Universität Berlin.* Ein erweiterter Katalog der Berliner Sammlung. Die Meteorite werden als Prodd. eines primären Schmelzflusses, die Meteoreisen als in weichem Zustande entmischte, feste Lagg. aufgefaßt, die also ihre Struktur sozusagen durch Umstehen erlangt haben. BÖHM fand im *Rodameteoriten:*

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	FeS	$FeCr_2O_4$	Summe
51,20	2,69	14,47	25,03	1,93	0,57	1,32	3,65	0,47	101,33.

(Abh. d. K. pr. Akad. d. Wiss. **1906**; N. Jahr. f. Mineral. **1907**. II. 385—86. 25/1. Ref. LINCK.) HAZARD.

Edwin E. Howell, *Der Ainsworth Meteorit.* Der offenbar vor Kurzem gefallene, im vorigen Winter gefundene Siderit hat D. 7,85 und wog 10,65 kg. TASSIN beschreibt das ganze Eisen als großes, abgeflachtes Oktaeder, das sehr kleine Oktaedrite enthält. Schriftzeichenartige Troilitpartien führen Kohlenstoff, Körner von Nickel- und Phosphoreisen und sind von Schreibersit umrandet, welch letzterer auch sonst reichlich vorhanden ist (Rhabdit). Chemische Zus. 92,22 Fe, 6,49 Ni, 0,42 Co, 0,01 Cu, 0,28 P, 0,07 S, 0,01 Cr, 0,049 Si, 0,09 C. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 105—7. Februar.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Ernst Bornemann, *Elektrische Störungen bei Analysenwagen* (vgl. S. 885). Auf Grund weiterer Beobachtungen u. Verss. empfiehlt Vf. vorzugsweise folgende Regeln bei Ausführung schneller *Wägungen, bezw. bei der Behandlung der Wage* zu beobachten: 1. Bei allen analytischen Wagen, sobald man eine nicht mechanische Störung wahrnimmt, bezw. nach dem Reinigen der Wage, sind besonders die betreffende innere Bodenfläche der Wage u., falls erforderlich, auch die innere u. äußere Seite der Vorderscheibe des Gehäuses mit der Hand zu berühren, bezw. sind bei Wagen mit nicht leitenden Wagschalen diese auch noch mit den bereit liegenden gleichschweren Cu-Blechen zu belegen. — 2. Handelt es sich um Abwägen trockener Gefäße aus Glas, Porzellan u. dgl. auf Wagen mit nichtleitenden Schalen, so sind im

besonderen die unteren Wandungen des betreffenden Gefäßes zuvor mit der Hand zu berühren, bezw. wenn angängig, von einer Flamme bestreichen zu lassen oder es sind die Wagschalen mit den Metallblechen zu belegen, was unbedingt erforderlich ist, wenn elektrisch gewordene Substanzen auf Cu-Blech oder dergleichen abzuwägen sind, deren Elektrizität sich nicht genügend schnell beseitigen läßt. — Man muß sich hüten, Glas auch auf Glas hin und her zuschieben, um nicht auf Influenz beruhende elektrische Störungen der Wage zu verursachen. (Chem.-Ztg. **32**. 220—21. 29/2. Berlin.) VOLLAND.

Th. Milobendski, *Über die Titerstellung des Natriumthiosulfats*. Der Vf. vergleicht die Methoden von ZULKOWSKY u. VOLHARD mit der Jodmethode zur Titerstellung von Natriumthiosulfat und findet geringe, jedoch über die möglichen Fehlergrenzen hinausgehende Unterschiede. Für die gewöhnliche Praxis sind alle drei Methoden gleich gut und verwendbar. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1404—11. 29/1. Warschau. Lab. d. Polyt.) LUTZ.

James Moir, *Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen*. Die früher (Proceedings Chem. Soc. **23**. 261; C. **1907**. I. 299) beschriebene Methode ist durch Anwendung des Rhodanverfahrens verbessert worden. Man löst den Inhalt des Schmelztiegels auf und reduziert das Manganat mit einem Krystall Disulfit. Hierauf fügt man eine gemessene Menge $^1/_{10}$-n. Silberlsg. hinzu, säuert mit HNO_3 an, erhitzt auf 70°, filtriert durch ein gehärtetes Filter in einem Buchnertrichter und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit h. verd. HNO_3. Das Filtrat wird auf 40° abgekühlt und mit Rhodanlsg. in Ggw. von Eisenalaun titriert. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 233. 4/11. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Frank E. Weston und **C. W. Jeffreys**, *Über den Nachweis von Natriumsulfit in Gegenwart von Natriumsulfat und Natriumthiosulfat*. Die Methode der Vff., Na_2SO_3 neben dem Sulfat und Thiosulfat von Natrium oder anderen Alkalimetallen nachzuweisen, beruht auf der Unlöslichkeit von Bleisulfat, -sulfit und -thiosulfat in W. u. auf der Löslichkeit von Bleisulfat und -thiosulfat, sowie auf der Unlöslichkeit von Bleisulfit, in einer Natriumthiosulfatlsg. — Man fügt zu 5 ccm einer Lsg., die 0,05—0,1 g der gemischten Salze enthält, eine Lösung von $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(CH_3CO_2)_2$, bis kein Nd. (enthaltend $PbSO_4$, PbS_2O_3 und $PbSO_3$) mehr entsteht, läßt diesen Nd. absitzen, dekantiert, fügt 5 ccm W. zu, schüttelt, dekantiert wieder, fügt dann 5—6 ccm einer Lsg. von $Na_2S_2O_3$ zu (enthaltend 1 Molekulargrammgewicht von krystallisiertem Salz im l), schüttelt gut, filtriert, wäscht den $PbSO_3$-Nd. auf dem Filter, bis er frei von $Na_2S_2O_3$ ist, gibt 3—4 ccm verd. H_2SO_4 zum $PbSO_3$, sammelt das Filtrat u. weist SO_2 auf dem Trichter durch den Geruch u. schweflige S. im Filtrat durch Entfärbung von $KMnO_4$-Lsg. nach. (Chem. News **97**. 85. 21/2. [8/2.] London W. The Polytechnic, Regent Str.) BLOCH.

H. Bollenbach, *Über die maßanalytische Verwendung des Natriumhydrosulfits*. *I.* Die Titration von *Cuprilsgg.* nach BERNTHSEN (Einfließen von Natriumhydrosulfitlsg. in die ammoniakal. Cuprilsg. unter Luftabschluß, bis die blaue Farbe verschwunden ist und alle Cupri- in Cuproionen übergegangen sind, Indicator Indigolsg.) übertrifft die sonst üblichen maßanalytischen Cu-Bestst. nach PARKES (Cyankaliummethode), VOLHARD (Fällung als Kupferrhodanür), und die Titration mit $Na_2S_2O_3$ nach Zusatz von KJ. Nach seiner Brauchbarkeit in der Analyse dürfte $Na_2S_2O_4$ als Reduktionsmittel dieselbe Rolle spielen, wie $KMnO_4$ als Oxydationsmittel. Der Vf. beschreibt hier die *maßanalytische Best. des Eisens durch Natrium-*

hydrosulfit. Ferrisalze werden (vgl. auch BRUNCK, C. **1903**. I. 1292; **1905**. I. 10) durch $Na_2S_2O_4$ in der Kälte augenblicklich unter SO_2-Entw. reduziert nach:

$$Na_2S_2O_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2NaHSO_4 + 2SO_2.$$

Zur Titration sind nötig eine Ferrisalslsg. von bekanntem Gehalt (MOHRsches Salz oder Eisenammoniakalaun), eine $Na_2S_2O_4$-Lsg., die gegen erstere eingestellt wird, eine etwa 10%ig. Rhodankaliumlsg. u. eine Indigolsg., letztere von derartiger Verdünnung, daß 1 ccm davon ungefähr 0,1 ccm der $Na_2S_2O_4$-Lsg. äquivalent sind, so daß 1—2 Tropfen, der Ferrilsg. zugesetzt, nur einen minimalen, zu vernachlässigenden Mehrverbrauch an $Na_2S_2O_4$ verursachen. Zur Herst. der $Na_2S_2O_4$-Lsg. bringt man einige g von käuflichem, krystallisiertem $Na_2S_2O_4$ (das nicht vollständig rein ist) in eine etwa 500 ccm fassende Stöpselflasche, übergießt mit einigen ccm konz. Sodalsg., füllt mit O-freiem W. auf, schüttelt um, läßt die Verunreinigungen sich zu Boden setzen, gießt die Lsg. ab, bewahrt sie in einer Klärflasche nach KNECHT und HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3819; C. **1907**. II. 1710) unter Luftabschluß auf, unter CO_2- oder H-Druck oder unter Leuchtgas (alle Gase durch konz. $Na_2S_2O_4$-Lsg. von O befreit), wobei sie sich ziemlich lange hält, u. stellt sie kurz vor dem Gebrauch nach Umschütteln ein. Dies geschieht, indem man 20 ccm der Eisenlsg. mit einigen ccm H_2SO_4 ansäuert, einige Tropfen Rhodankaliumlsg. zugibt, aus der Bürette nach Ablauf der geringen, mit der Luft in Berührung gekommenen Menge so viel $Na_2S_2O_4$ unter Umrühren zulaufen läßt (Eintauchen der Bürettenspitze 1 mm tief in die Eisenlsg.), bis die rote Farbe fast verschwunden ist, dann 1—2 Tropfen Indigolsg. zulaufen läßt und vorsichtig weiter titriert bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

Zur Ausführung der Titration säuert man die Ferrilsg., welche höchstens eine Temperatur von 30° haben darf, mit H_2SO_4 an. Enthält sie HCl und ist sie durch undissoziiertes $FeCl_3$ gelb gefärbt, so gibt man so viel verd. H_2SO_4 zu, bis die Farbe verschwunden ist (Becherglas auf weißer Unterlage); dann setzt man einige Tropfen Rhodankaliumlsg. zu u. verfährt vom Zulauf der $Na_2S_2O_4$-Lsg. an wie bei der Einstellung. Die entfärbte Lsg. wird bald wieder blau wegen der Oxydation des Indigweiß durch den O der Luft; dieser Vorgang verläuft jedoch nicht so rasch, um nachteilig zu wirken. Ggw. von organischen Substanzen, wie Essigsäure, Weinsäure, Glycerin, von Metallen der Schwefelammoniumgruppe (wenn ihre Lsgg. nicht zu stark gefärbt sind) wirken nicht störend. Bei Anwesenheit von HF versagt die Methode; Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, die durch $Na_2S_2O_4$ gefällt werden, müssen erst durch H_2S entfernt und das Ferrosalz dann durch $KMnO_4$ wieder oxydiert werden. (Chem.-Ztg. **32**. 146—48. 12/2. Lab. der keramischen Fachschule Bunzlau.) BLOCH.

Francis C. Frary, *Über schnelle Elektroanalyse ohne rotierende Elektroden.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1592—96. — C. **1907**. II. 1990.) BLOCH.

Francis C. Frary, *Die schnelle elektroanalytische Bestimmung von Zink.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1596—1603. — C. **1908**. I. 485.) BLOCH.

J. Loevy, *Trockene Blei- und Silberbestimmung in Erzen.* Eine Reihe von Verss. hat die große Überlegenheit der belgischen Probe (Schmelzen im eisernen Tiegel) gegenüber der englischen, bezw. deutschen (Schmelzen im hessischen oder Schamottetiegel unter Zusatz von metallischem Fe) ergeben. Bei geschwefelten Bleierzen mit 60—65% Pb-Gehalt betrug das Ausbringen durch die belgische Probe 98—100%, durch die englische nur 92—95% des wahren, durch die nasse Analyse ermittelten Bleigehaltes. Der durch direkte Kupellation des von der belgischen

Probe resultierenden Bleikönigs ermittelte Ag-Gehalt der Erze stimmt meist genau mit der durch die Ansiedeprobe ausgeführten Ag-Best. überein, während direkte Kupellation des Bleikönigs von der englischen Probe durchweg viel zu niedrige Ag-Gehalte ergab. Mit der belgischen Bleiprobe läßt sich also die Ag-Best. durch direkte Kupellation des Bleikönigs gut vereinigen. — Bei sehr zinkreichen Erzen gibt auch die belgische Probe zu niedrige Resultate. (Chem.-Ztg. **32**. 220. 29/2.) VOLLAND.

Herbert W. Rowell, *Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut.* Nach einer kritischen Besprechung der gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden kleiner Mengen von Bi in verschiedenen Legierungen beschreibt Vf. die Jodidmethode (vergl. auch PLANÈS, Journ. Pharm. et Chim. [6] **18**. 385; C. **1904**. I. 121), bei der das Bi nicht als ein reines Salz isoliert zu werden braucht, u. so die Hauptursachen der Fehler der anderen Methoden ausgeschlossen sind. Man verfährt wie folgt: Das Erz oder die Legierung (ca. 10 g) wird gelöst und von dem größten Teil des Cu, Sn, Sb, Ag, Pb, Au in der üblichen Weise befreit. In bezug auf Einzelheiten darüber sei auf die Originalarbeit verwiesen. Mittels HCl wird das Bi nun als Oxychlorid ausgefällt, es enthält eventuell Spuren obengenannter Metalle u. auch As, Te, Fe. Den Nd. mit dem Filter verrührt man dann mit 10 ccm H_2SO_4 (1 : 3) und 30 ccm W., kocht, läßt erkalten, filtriert und wäscht mit H_2SO_4 (1 : 20) aus. Die so erhaltene Lsg. wird in eine von 2 gleichgroßen NESSLERschen Röhren gebracht, in die 2. Röhre gibt man 5 ccm H_2SO_4 (1 : 3) mit etwas W., in beide noch je 5 ccm 20%ig. KJ-Lsg. und 10 Tropfen schwefliger Säure (1 Teil gesättigte Lsg. auf 2 Teile W.). Der Inhalt der 2. Röhre wird sodann mit so viel einer bekannten Bi-Lsg. (0,1 g Bi, 10 ccm konz. HNO_3 in 1000 ccm) versetzt, daß die Färbungen der Fll. (je 120 ccm) beider Röhren gleich sind. Diese colorimetrische Methode läßt noch eine Best. von 1 Tl. Bi in $12^1/_2$ Millionen Teilen Lsg. zu. Ihre Fehlergrenze liegt innerhalb 5% des vorhandenen Bi.

Zum Schluß beschreibt Vf. noch ein *Colorimeter*. Die beiden Vergleichsröhren befinden sich in einem innen schwarzen Gehäuse, und nur von unten her kann durch eine seitliche Öffnung Licht eintreten, durch einen Spiegel wird das Licht reflektiert und gelangt durch die Röhren hindurch zum Auge. Die beiden Röhren sind durch ein Blech voneinander getrennt. Auf das Gehäuse wird noch ein Aufsatz dicht aufgesetzt, der ein bequemes Vergleichen der Röhren mit einem oder beiden Augen ermöglicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 102—4. 15/2. [6/1.] London.) HEIDUSCHKA.

E. P. Page und **W. J. Rees**, *Die Beurteilung von feuerfestem Ton.* Folgende Punkte sind bei einer vollständigen Prüfung eines Tones zu beachten: Chemische, mineralogische, mechanische Prüfung, D. und Porosität, Feuerbeständigkeit und das Verhalten im Feuer. — Die chemische Analyse gibt Aufschluß über die Beimengungen. Vf. bespricht die Methoden, aus den Resultaten der chemischen Analyse Schlüsse auf die Feuerbeständigkeit eines Tones zu ziehen. Insbesondere führt er das Verf. von LUDWIG näher aus, der das Gesetz der verd. Lagg. anwendet. Aus dem Resultat der Gesamtanalyse berechnet er die Molekularformel (Al_2O_3 als Einheit). Die SiO_2 wird sodann als Abszisse und die Summe der Beimengungen (RO) als Ordinate in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Schmelzpunktszonen werden erhalten, indem man die Molekularformeln für die Segerkegel 28—39 berechnet und sie in das System in der angegebenen Weise einträgt. Doch ist auf die chemische Analyse kein allzu großer Wert zu legen, sie kann leicht irreführen, weil es sehr wichtig ist, in welchem Zustand die SiO_2 sich befindet, fein amorphe SiO_2 erniedrigt den F., findet sie sich in grobkörniger Form vor, so wird der Ton

feuerfester. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 99—102. 15/2. 1908. [28/11. 1907.] Birmingham.) HEIDUSCHKA.

Franz Zetzsche, *Herstellung haltbarer alkoholischer Kalilauge.* Bezugnehmend auf die Arbeit von SIEGFELD (cf. S. 674) empfiehlt Vf. zur Darst. einer alkoh. KOH das PETERSsche Verf.: Man stellt zunächst eine größere Menge von möglichst konz. wss. Lauge her — ca. 700 g Kal. caust. alkohole dep. auf 1 l W. — und läßt in einem geschlossenen, hochzylindrischen Gefäße so lange absetzen, bis eine völlig wasserklare Lsg. über den aus Carbonat u. anderen Verunreinigungen bestehenden Bodensatz steht. Von dieser klaren Lsg. wird nun die erforderliche Menge abgehoben und durch Verdünnen mit reinem, ca. 95%ig. A. auf die Stärke der $^1/_2$-n. oder n. Lauge gebracht. Die so hergestellte Lauge wird in einer Glasflasche aufbewahrt, deren Hals durch ein übergestülptes Becherglas verschlossen wird, das seinerseits mit dem Rande in einem auf der Flasche angebrachten Fettringe steht. (Chem.-Ztg. **32**. 222—23. 29/2. Dresden. Techn. Prüfungsstelle d. K. Zoll- u. Steuerdirekt.) VOLLAND.

L. Golodetz, *Neue Reaktionen für Cholesterin und Oxycholesterin.* 1. 1—2 Tropfen eines Gemisches von 5 Teilen kons. H_2SO_4 und 3 Teilen Formaldehydlsg. (30%ig.) färben festes Cholesterin schwarzbraun, diese Rk. läßt sich besonders für mikrochemische Zwecke verwenden. 2. Einige Tropfen verflüssigter Trichloressigsäure mit 1 Tropfen 30%ig. Formaldehydlsg. versetzt, färben sich bei Ggw. von Cholesterin tief blau. Es ist dies eine Modifikation der TSCHUGAJEWschen Rk. (vergl. RAKUSIN, Chem.-Ztg. **30**. 1041; C. **1906**. II. 1651). — Bringt man Oxycholesterin mit einigen Tropfen verflüssigter Trichloressigsäure zusammen, so wird die Lsg. sofort grün und zeigt im Spektrum ein dunkles Band im Rot. (Chem.-Ztg. **32**. 160. 15/2. Hamburg. Prof. UNNAs Dermatologikum.) HEIDUSCHKA.

S. P. L. Sörensen und **H. Jessen-Hansen**, *Über die Ausführung der Formoltitrierung in stark farbigen Flüssigkeiten.* Bei der Formoltitrierung (S. 143) in stark farbigen Fll., wie solche namentlich bei der Säurespaltung der Proteine entstehen, kann eine Entfärbung leicht und einfach durch Fällung in salzsaurer Lsg. mit einigermaßen reichlichen Mengen Silbernitrat erzielt werden. Tiefdunkelbraune, selbst schwarze, undurchsichtige Lsgg. nehmen bei dieser Behandlung eine rein gelbe bis bräunlichgelbe Farbe an. Die mit dem Silberchlorid niedergeschlagene N-Menge beträgt nicht 2% des Gesamtstickstoffs. Die Ausführung geschieht so, daß 25 ccm der Fl. von ca. $^1/_{10}$-n. Säuregehalt mit ca. 4 ccm ca. 2-n. $BaCl_2$-Lsg. (244 g reines $BaCl_2$, 2 l W. in 1 l Lsg.) versetzt und darauf nach und nach unter gutem Schütteln ca. 20 ccm ca. $^1/_3$-n. $AgNO_3$-Lsg. (56,7 g reines $AgNO_3$ in 1 l Lsg.) zugetröpfelt werden. Nach Absetzen des Schaumes wird CO_2-freies W. bis zur Marke zugesetzt, filtriert und mit einer passenden Menge (15—30 ccm) des völlig klaren Filtrats wird die *Formaldehydtitrierung* ausgeführt. — Ein Teil von langdauernder kombinierter *Pankreatin- und Erepsinverdauung* ausgesetztem *Casein* wurde vor, der andere nach Säurespaltung entfärbt und titriert. Die Titration ergab, daß die nicht durch S. hydrolysierte Verdauungsfl. noch ca. 13% des Gesamt-N peptidartig gebunden enthält. (Biochem. Ztschr. **7**. 407—20. 14/1. 1908. [21/11. 1907.] Kopenhagen. Karlsberg-Lab.) RONA.

Isidore Bay, *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in den Benzolen.* Die Rk. von LIEBERMANN u. SEYEWETZ, Fällung des CS_2 durch Phenylhydrazin, läßt sich zur quantitativen Best. des CS_2 in den Benzolen des Steinkohlenteers verwenden. Die Fällung ist nach 2—3 Stunden beendigt. Man sammelt den Nd. von *Phenyl-*

hydrasinphenylsulfocarbasinat, $CS_2(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2)_2$, auf einem tarierten Doppelfilter, wäscht ihn mit reinem Bzl. aus und trocknet ihn im Vakuum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 132. [20/1.*].) DÜSTERBEHN.

J. Herzog, *Über die Beschaffenheit und Prüfung eines Cresolum crudum für das D. A.-B.* Auf RASCHIGs Ausführungen (S. 973) erwidert Vf. folgendes: H. EMDE stellt die baldige Veröffentlichung einer Arbeit über denselben Gegenstand in Aussicht, Vf. hält sich schon heute zu der Annahme berechtigt, daß auch EMDE die RASCHIGsche Methode nicht als vollkommen einwandfrei ansieht. Des weiteren weist Vf. darauf hin, daß auch FISCHER u. KOSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **19**. 596; C. **1903**. I. 983) bei der Nitrierung von Rohkresolen, die zwischen 188 und 202° überdestillierten, ähnliche Resultate wie er erhielten. In bezug auf den Vorschlag, die RASCHIGsche Methode in das Arzneibuch aufzunehmen, bemerkt Vf., daß das Verf. sich nicht dazu eignet, weil infolge Auftretens großer Mengen Stickoxyden ein Abzug nötig ist, der nicht in jeder Apotheke vorhanden ist. (Pharmaz. Ztg. **53**. 141. 15/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Francis G. Benedict und **Charlotte R. Manning**, *Über Wasserbestimmungen in Eiweißkörpern.* In tierischen und pflanzlichen Eiweißkörpern empfiehlt Vf., die Wasserbest. bei hohem Vakuum vorzunehmen, unter Benutzung von Wägegläschen mit Glasdeckel. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 213—221. 1/4. 1907. WESLEYAN Univ. Chem. Lab.) BRAHM.

Ivar Bang, *Über die Bestimmung des Blutzuckers.* Bei der Vorbereitung des *Blutes* zwecks *Best. seines Zuckergehalts* verfährt Vf. wie folgt. Ein Zentrifugierröhrchen von ca. 200 ccm Inhalt wird mit 100 ccm A. beschickt u. gewogen. Nach dem Zusatz von ca. 30—50 ccm Blut direkt aus der Ader wird wieder gewogen. Man zerteilt die Blutkoagule gut mit einem Glasstabe, spült diesen mit ca. 50 ccm A. ab u. zentrifugiert 1 Stunde. Die Fl. wird von dem an dem Röhrchen haftenden Rückstand abgegossen, das Residuum wieder mit 100 ccm A. zerrührt u. $^3/_4$ Stde. zentrifugiert, wieder abgegossen und der Rückstand wieder mit 50 ccm A. $^1/_2$ Stde. zentrifugiert. Die vereinigten Fll. werden auf dem Wasserbade bis ca. 10 ccm kons., in einem Meßzylinder auf 30—50 ccm ergänzt. Dann setzt man 2—3 g Kaolin (vergl. RONA und MICHAELIS, Biochem. Ztschr. **5**. 365) am besten portionsweise hinzu, schüttelt durch u. filtriert. In dem klaren Filtrat läßt sich der Zucker bequem nach des Vfs. Methode bestimmen. Es läßt sich damit der Gehalt des Zuckers schon in 10 ccm Blut exakt feststellen. (Biochem. Ztschr. **7**. 327—28. 14/1. 1908. [4/11. 1907.] Lund. Physiol.-chem. Lab.) RONA.

F. Utz, *Untersuchung des Harnes.* Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete im Jahre 1907. (Pharm. Post **41**. 105—6. 31/1. 117—19. 4/2. 125—27. 7/2. 145—46. 11/2. 153—55. 14/2. Chem. Abt. der hygien.-chem. Untersuchungsstation München.) BLOCH.

H. Citron, *Technische und diagnostische Beiträge zur Blutanalyse der Faeces.* Faeces werden mit Eg. extrahiert und das Extrakt mit CCl_4 geschüttelt. Der Auszug wird verdampft und der Rückstand mit einer Lsg. von Benzidin in Eg. und H_2O_2 versetzt. Bei Ggw. von Blutfarbstoff entsteht eine Blaufärbung. Es ist zu empfehlen, für diese Rk. die Faeces von fleischloser Kost zu verwenden. Bei Ulcus und Carcinoma ventriculi, sowie Achylie ließ sich Blut in den Faeces nachweisen. (Dtsch. med. Wochenschr. **34**. Heft 5. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

C. Kippenberger, *Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden 1806—1906.* Polemik gegen LINDE (S. 992). (Pharmaz. Ztg. **53**. 190. 23/2. Bonn.) BLOCH.

Carl G. Schwalbe, *Bestimmung des Bleichgrades.* Da zu starkes Bleichen von *Cellulose* eine Zunahme des Reduktionsvermögens der letzteren zur Folge hat, so läßt sich der Bleichgrad von Cellulose ermitteln durch Best. des Reduktionsvermögens derselben gegenüber FEHLINGscher Lsg. — Man rührt ca. 3 g fein zerschnittener Cellulose mit 150 ccm sd. W. an, erhitzt je 50 ccm FEHLINGsche Cu-Lsg. und alkal. Seignettesalzlsg. zum Sieden, gibt das Gemisch zum Cellulosebrei, erhitzt unter Rühren zum Sieden und läßt noch $^1/_4$ Stde. kochen. Alsdann saugt man ab, erwärmt den gut ausgewaschenen Rückstand mit verd. HNO_3, saugt ab, wäscht mit sd. W. und bestimmt das im Filtrat befindliche Cu durch Elektroanalyse. — Die auf 100 g Trockencellulose sich ergebende Menge metallisches Cu wird zweckmäßig als die *Kupferzahl* der Cellulose bezeichnet. (Färber-Ztg. **19**. 33—34. 1/2. Darmstadt.) HENLE.

Technische Chemie.

K. Reusch, *Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalks.* Jahresbericht über die Fortschritte in der Industrie der Schwefelsäure, von Sulfat, Salzsäure, Salpetersäure u. Chlorkalk. (Chem.-Ztg. **32**. 217—19. 29/2. 230—32. 4/3.) BLOCH.

J. C. Thomlinson, *Versuche mit den Abzugsgasen vom Claus-Chance Schwefelprozeß.* Die Verss. zeigen, daß bei diesem Prozeß die chemischen Rkk. fast vollständig im CLAUS-KILN vor sich gehen, in welchem H_2S und Luft über Eisenoxyd geleitet werden, und nicht während des Durchgangs der Gase durch die Kondensationsanlage zum Kamin. Eine Flasche ist gefüllt mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg., die aufgefüllt auf 250 ccm u. mit Stärkekleister gefärbt sind; durch sie werden mittels eines Aspirators die abziehenden Gase angesaugt. Sobald das Gas eintritt, wird geschüttelt, bis die Jodlsg. entfärbt ist; dann wird das Volumen der Gase durch die abgeflossene Wassermenge festgestellt. Auf diese Weise erhält man den Gesamtgehalt an abziehendem S, welcher als $H_2S + SO_2$ zugegen ist. Titriert man dann gegen $^1/_{10}$-n. NaOH, so erhält man den durch die Jodlsg. in H_2SO_4 umgewandelten Gehalt der Gase an SO_2; die Differenz zwischen beiden stellt noch

$$2Na_2CO_3 + 4J + SO_2 + H_2S = 4NaJ + 2CO_2 + S + H_2SO_4$$

den S-Gehalt als H_2S dar. Eine Probe ergab 7,0 grains SO_2 und 5,5 grains H_2S per Kubikfuß der Gase. (Chem. News **97**. 85—86. 21/2.) BLOCH.

Ross Aiken Gortner, *Einige Wirkungen des Sonnenlichtes auf farbloses Glas.* Nach Verss. des Vf. kann *Glas*, das eine verhältnismäßig große Menge Mangan enthält, unter dem Einfluß des Sonnenlichtes in weniger als einem Monat eine violette Färbung annehmen, deren Tiefe dem Mangangehalt entspricht. Die meisten Glassorten, die nur eine Spur Mn enthalten, werden in weniger als einem Jahre durch das Sonnenlicht violett gefärbt, doch steigert sich die Färbung bei noch längerer Einwirkungsdauer. Die durch das Sonnenlicht hervorgerufene Violettfärbung ist ein Beweis dafür, daß das Glas Mn enthält, doch tritt die Violettfärbung nicht bei allen Mn enthaltenden Glassorten auf. So blieb z. B. ein ERLENMEYERscher Kolben aus Jenaer Glas bei den Verss. des Vf. nach 11-monatlicher Einw. des direkten Sonnenlichtes ungefärbt. Ein eventueller Mn-Gehalt der Unterlage hat keinen Einfluß auf die Färbung des Glases. Wenn die Unterlage violett ge-

färbt ist, so ist dies günstiger für die Wrkg. der ultravioletten Strahlen, als wenn sie weiß oder gelb ist. Blau u. Rot verhalten sich gleich u. scheinen die Färbung nicht zu beeinflussen, während Braun u. Schwarz verzögernd zu wirken scheinen. (Amer. Chem. Journ. **39**. 157—62. Febr. 1908. [1/8. 1907.] Lincoln, Nebraska.)
ALEXANDER.

Franz Goldschmidt, *Die Technologie der Seife.* Vf. bespricht die praktische Seifensiederei u. die bisherigen Bemühungen, die Vorgänge bei der Herst. der Seife (einschließlich der „gefüllten" oder „vermehrten") wissenschaftlich aufzuklären. Gegenüber ROHLAND (Chem. Ind. **30**. 559; C. **1907**. II. 1872) betont Vf., daß OH'-Ionen auf Seife eine peptisierende Wrkg. besitzen; die Koagulation durch überschüssige Alkalilaugen wird durch das Kation (sowie infolge Zurückdrängung der Hydrolyse) veranlaßt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 193—98. Jan. und 227—29. Febr. Breslau.) GROSCHUFF.

Henri Rousset, *Der gegenwärtige Stand der Industrie der Konfitüren.* Es werden die in dieser Industrie gebräuchlichen Manipulationen und Maschinen beschrieben und eine Reihe von Rezepten zur *Darstellung von Marmeladen* mitgeteilt. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 23—30. 26/1.) HENLE.

Carl G. Schwalbe, *Kolloidphänomene des Zellstoffs.* (Forts. von S. 719.) *2. Kolloides Kupfer im Celluloseschleim.* Vf. fand in filtriertem, getrocknetem Celluloseschleim (im Bronze-Holländer „totgemahlter" Cellulosebrei aus Baumwollstoff [Cretonne]) mit Benzopurpurin Kupfer. Das aus dem gleichen Cellulosebrei hergestellte Papier enthielt kein Cu (vermutlich flossen die Cu-Teilchen beim Schöpfen mit dem Siebwasser ab). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 229. Febr. Darmstadt.)
GROSCHUFF.

Carl G. Schwalbe, *Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche.* Vf. hat die *Cl-Aufnahme von Sulfitzellstoff* sowohl in saurer wie alkal. Fl. bei normaler Hypochloritmenge (Ca- und Na-Hypochlorit), wie bei starkem Überschuß an Bleichmitteln ermittelt und festgestellt, daß eine irgendwie erhebliche **Chlorierung von Cellulose durch Hypochlorite** unter den im Original näher angegebenen Bedingungen ausgeschlossen ist, auch bei Anwendung von viel überschüssigem Bleichmittel; es sei denn, daß die Prodd. wasserlöslich sind und mit den Waschwässern abfließen. Entgegen der Ansicht von CROSS u. BEVAN, die in dem Vorhandensein organischer Chloride die Ursache der Gilbung gebleichter Cellulosen sehen, führt Vf. diese Gilbung auf B. von Oxycellulosen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1347; C. **1907**. I. 1490) zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 302. 14/2. [13/1.] Darmstadt. Inst. für organ. Chem. d. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

L. Pelet-Jolivet u. **N. Andersen**, *Über den Einfluß von Säuren und Basen auf die Fixierung saurer und basischer Farbstoffe durch die Wolle.* Es wurde die Fixierung von *Krystallponceau* u. von *Methylenblau* durch Wolle in saurer, alkal. und neutraler Lag. studiert. Die Ausführung der Verss. geschah in der Weise, daß man die Wolle 5 Tage hindurch bei 17° in eine Farbstofflösung von bekanntem Gehalt brachte unter Zusatz geringer Mengen HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 oder NaOH, und alsdann den nicht fixierten Farbstoff colorimetrisch oder durch Titration ermittelte. Es zeigte sich, daß der saure Farbstoff Krystallponceau in saurem Bade in um so größerer Menge von der Wolle aufgenommen wird, je stärker die S. ist; in neutralem Bad ist die fixierte Menge gering, in alkal. Bad fast verschwindend. Der basische Farbstoff Methylenblau wird umgekehrt in saurer Lag. in um so größerer Menge fixiert, je schwächer die S. ist; in neutralem Bad ist die Fixierung be-

deutender, in alkal. Bad am stärksten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1340—42. [23/12.* 1907.]; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 225—27.) HENLE.

A. Binz u. **Th. Marx**, *Eine Verbesserung der Ferrosulfatküpe.* Vff. empfehlen die Verküpung des Indigos nicht mit Fe_2SO_4 u. Kalk, sondern mittels Fe_2SO_4 u. Ätznatron auszuführen u. dabei letsteres mit einem Ca-Salz (Ca-Acetat) in der Färbeküpe umzusetzen. Man erzielt hierbei eine raschere, gleichmäßigere und ausgiebigere Verküpung als bei der alten Arbeitsmethode. (Färber-Ztg. **19**. 49. 15/2. Berlin. Chem. Inst. d. Handelshochschule.) VOLLAND.

N. Gaidukov, *Über die Anwendung des Ultramikroskopes nach Siedentopf und des Mikrospektralphotometers nach Engelmann in der Textil- und Farbstoffindustrie.* Der Inhalt der im Original ausführlich beschriebenen u. durch Tabellen u. Mikrophotogramme erläuterten Arbeit läßt sich in folgendem zusammenfassen: 1. Mittels des *Ultramikroskops* nach SIEDENTOPF kann man die Qualitäten verschiedener Spinnfasern prüfen und die Ursachen dieser Qualitäten erklären. — 2. Mit Hilfe des *Spektralphotometers* nach ENGELMANN kann man die kleinsten Mengen der Farbstoffe und die einzelnen Fasern farbenanalytisch (qualitativ und quantitativ) untersuchen, die farbenanalytischen Eigenschaften der Farbstoffe u. der mit diesen Farbstoffen gefärbten Fasern vergleichen, die Spektra mehrerer nebeneinander liegender Fasern zu gleicher Zeit beobachten u. die Intensitäten der Färbung verschiedener Fasern desselben Stoffes miteinander vergleichen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 393 bis 400. 28/2. [20/1.].) VOLLAND.

W. H. Schramm, *Über die Frage der Feuergefährlichkeit von Kunstwollen.* Es wurden vergleichende Verss. über die Feuergefährlichkeit von mit wechselnden Mengen Elain getränkter Baumwolle, Wolle und Kunstwolle angestellt. Die Ausführung der Verss. geschah in der Weise, daß 50 g des zu prüfenden Materials in ein Körbchen aus verzinntem Eisendraht eingepackt wurden, und zwar so, daß das Material ein in die Mitte eingestecktes Thermometer innig umhüllte; alsdann wurde das Körbchen in einen Konditionierapp. gebracht, dessen Temperatur auf 110° eingestellt war, und von Zeit zu Zeit Temperaturablesungen vorgenommen, bis der Unterschied zwischen der Temperatur im Konditionierapp. und der Temperatur im Innern des Fasermaterials eine lang andauernde Gleichmäßigkeit aufwies. Es zeigte sich, daß die Feuergefährlichkeit der Kunstwolle nicht größer ist als die von roher, ungewaschener Schafwolle oder von roher Baumwolle. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 252—55. 7/2. Bielitz.) HENLE.

R. Robine und **M. Lenglen**, *Die Feuerabwehrer und die Unbrennbarmachung von Hols und Stoffen.* Es werden die bekannten Verff. besprochen, welche angewandt werden, um *Hols* und *Gewebe* unverbrennlich zu machen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 30—37. 26/1.) HENLE.

Die Verhütung *von Entzündungen und Explosionen beim Abfüllen von Äther und Schwefelkohlenstoff.* (Vgl. M. M. RICHTER, Chem. Ind. **30**. 300. 417; C. **1907**. II. 954. 1666.) Die Kommission der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie spricht ihre Ansicht dahin aus, daß Trichter und Rohre aus geerdetem Metall solchen aus Glas, Porzellan oder ähnlichen Nichtleitern der Elektrizität vorzuziehen sind, ausgenommen diejenigen Fälle, in denen mit einer sicheren Erdung nicht gerechnet werden kann. Die Metalltrichter werden zweckmäßig aus einem weichen Metall (Messing, Blei oder dgl.) hergestellt, da andernfalls, z. B. bei Trichtern von Eisen, bei Aufsetzen derselben auf den gewöhnlich etwas beschädigten, scharf-

kantigen Ballonhals zu befürchten ist, daß kleine Eisenteilchen durch den Anfstoß abgesplittert und zum Glühen gebracht werden, was mehrfach zu Zündungen Anlaß gegeben hat. (Chem. Ind. 31. 115—16. 15/2.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 195578 vom 12/2. 1907. [2/3. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194864 vom 23/6. 1906; vgl. S. 909.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Entfernen des Arsens aus Flüssigkeiten und Gasen.* Verss. mit dem Verf. des Hauptpat. haben ergeben, daß sich die reinen Benzolderivate durch die reinen *Derivate der aliphatischen KW.*-stoffe ersetzen lassen. Diese Derivate bieten bei der Entarsenierung ebenfalls den großen Vorteil, daß die vom Arsen befreiten Prodd. gänzlich farblos bleiben.

Zum *Entarsenieren von Schwefelsäure* eignet sich z. B. sehr gut der *Tetrachlorkohlenstoff.* Zur Regenerierung wird der Tetrachlorkohlenstoff nach seiner Sättigung mit Arsen mit etwa der doppelten Menge W. behandelt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird auf diese Weise vollkommen von den Arsenverbb. befreit. Die entarsenierte S. ist vollkommen farblos. Um Gase zu entarsenieren verwendet man vorteilhaft, wegen seines hohen Kp. das *Acetylentetrachlorid.* Läßt man die Gase in Türmen dem Lösungsmittel entgegenströmen, so erreicht man eine vollkommene Entarsenierung. Auch das Acetylentetrachlorid läßt sich durch einfaches Waschen mit W. vollständig vom Arsen befreien. Die genannten beiden Fll. bieten außerdem den großen Vorteil, daß sie nicht entzündbar sind, so daß also die Entarsenierung ohne jede Gefahr an jedem beliebigen Orte vorgenommen werden kann.

Kl. 12i. Nr. 195810 vom 13/11. 1906. [2/3. 1908].

Oskar Bender, Neu-Babelsberg, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure.* Dieses neue Verf. besteht darin, daß *Schwefeldioxyd* in Mischung mit *Sauerstoff* der unmittelbaren Einw. einer *Knallgasflamme* unterworfen wird, wobei bis zu 90% der theoretischen Menge Schwefelsäure gebildet werden. Das Knallgas wirkt hierbei in doppelter Weise mit, indem es zunächst durch seine Verbrennung mit Sauerstoff die nötige Wärme und andererseits durch das bei seiner Verbrennung gebildete W. das Lösungsmittel für das erzeugte Schwefelsäureanhydrid liefert. Nimmt man für den Sauerstoff *Luft,* bezw. ein Gemenge von Sauerstoff und Luft, so tritt dabei die B. von *Stickstoffsauerstoffverbb.* ein, so daß neben der Schwefelsäure auch Oxydationsprodd. des Stickstoffs entstehen. Je nachdem man den Stickstoff oder den Schwefel vorherrschen läßt, erhält man vorzugsweise *Schwefelsäure* oder *Salpetersäure.* Bei der Herst. der Schwefelsäure auf diesem Wege übt die Ggw. von Stickstoff eine fördernde Wirkung aus. Das Knallgas wird zweckmäßig durch Dissoziation von Wasserdampf in der Hitze erzeugt, indem man durch eine mit gewöhnlichem Brennstoff beschickte Feuerungsanlage (Generator) Wasserdampf bis zur Zersetzung überhitzt. Es nimmt dabei auch der in dem Brennmaterial enthaltene Schwefel an der Rk. teil. Die Erzeugung des Schwefeldioxyds kann dabei in einfacher Weise durch Einführen von Schwefel oder Glühen schwefelhaltiger Stoffe in bekannter Weise erfolgen. Leitet man die gebildeten Schwefligsäuredämpfe und die zur Durchführung der Rk. benutzte Luft, bezw. den Sauerstoff in geeigneter Weise durch die Feuerungsanlage, so kann man diese auch zweckmäßig zur starken Vorwärmung des Gemisches benutzen und die Ausbeute dadurch steigern.

Kl. 12i. Nr. 195811 vom 17/5. 1907. [2/3. 1908].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumpersulfat durch Elektrolyse einer sauer reagierenden Ammoniumsulfatlösung.* Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die elektrolytische Ammoniumpersulfatdarst. aus saurer Ammoniumsulfatlsg. ohne Diaphragma und auch ohne Chromat und auch bei erhöhter Temperatur (bis 25°) mit guter Ausbeute (bis zu 70% des Stromäquivalents) ausführbar ist, wenn man mit einer *kathodischen Stromstärke* von *mindestens* 20 Amp. pro Quadratdezimeter arbeitet. Man muß zur Erzielung dieses Resultats nur die Lsg. stets so stark sauer halten, daß auch in unmittelbarer Nähe der Kathode keine alkal. reagierende Schicht entstehen kann.

Kl. 12i. Nr. 195985 vom 17/2. 1906. [2/3. 1908].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Ozonisierung von Sauerstoff oder von sauerstoffhaltigen Gasgemengen.* Dieses Verf. zur Erzeugung von *Ozon aus sauerstoffhaltigen Gasgemengen, z. B. Luft,* besteht darin, daß Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gasgemenge u. andererseits *glühende, nichtmetallische Körper* gegeneinander mit einer Geschwindigkeit von mehr als 1 m in der Sekunde bewegt werden.

Zu dem Zweck bläst man z. B. aus einer spaltartigen Öffnung Luft direkt auf einen dicht vor der Öffnung befestigten glühenden, nichtmetallischen Stift, z. B. auf einen *Nernststift*, u. zwar mit einem solchen Druck, daß die auf den Stift auftreffende Luft eine Mindestgeschwindigkeit von 1 m pro Sekunde hat. Oder man bewegt, anstatt die Luft auf den Stift zu blasen, den Stift in der Luft mit entsprechender Geschwindigkeit. Man setzt z. B. auf die Achse eines Elektromotors Arme auf, welche solche glühende Stifte tragen. Steht der Motor still, so erhält man am glühenden Stift kein Ozon, dagegen wird sofort solches erzeugt, wenn bei geeigneter Tourenzahl mit mehr als 1 m/Sek.-Geschwindigkeit die glühenden Stifte die Luft durchschneiden. Selbstverständlich sind auch die verschiedensten Kombinationen der beiden Hauptformen gelegentlich verwendbar.

Kl. 12i. Nr. 196111 vom 18/9. 1903. [4/3. 1908].

Richard Sauerbrey u. **Adolf Wünsche**, Staßfurt, *Verfahren zum Verflüssigen von Bromdampf.* Die verhältnismäßig großen u. zerbrechlichen Kühlvorrichtungen (Schlangenrohre aus Steingut, Porzellan oder Glas), welche für die Verflüssigung der bei der Austreibung des Broms aus den Laugen (nachdem das Brom in denselben in Freiheit gesetzt ist) durch Sieden oder Einleiten von Wasserdampf entstehenden Dampf-Bromgemisches erforderlich sind, erschweren die Fabrikation im Großbetriebe. Zur Vermeidung dieses Übelstandes beseitigt man zunächst die größte Menge des Wasserdampfes durch Berieseln des Dampfgemisches mit Bromidrohlauge, wobei gleichzeitig das Chlor beseitigt wird, worauf das nur noch mit wenig Wasserdampf vermengte Brom durch direkte Berührung mit k. W., anstatt durch äußere Kühlung von Gefäßen oder Rohrschlangen, verflüssigt wird, und zwar geschieht das Niederschlagen des möglichst entwässerten Bromdampfes in einem dem Rieselturm angefügten kleineren Turme, welcher mit Füllkörpern angefüllt ist, die von k. W. in abgemessener Menge überrieselt werden. Am Boden des Kondensationstürmchens befindet sich ein Sammelbehälter, in welchem das spezifisch schwere Brom vom W. sich scheidet, u. aus welchem durch in verschiedener Höhe eingesetzte sogenannte Schwanenhalsröhren beide Fll. getrennt ablaufen. Das Abwasser, welches bis 4% Brom gelöst enthält, fließt in den großen Absorptionsturm zurück, in welchem vermöge der darin herrschenden höheren Temperatur sein Bromgehalt wieder Dampfform annimmt u. mit dem übrigen Brom

in den Kondensationsturm zurückgeführt wird. Somit ist der von dem W. gelöste Teil des Broms in einem engen Kreislauf begriffen und bildet keinen Verlust der Ausbeute.

Kl. 12i. Nr. 196112 vom 4/2. 1906. [4/3. 1908].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren zur Darstellung reiner Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen.* Zwecks Kondensation sogenannter nitroser Gase, wie sie beispielsweise bei der Behandlung von atmosphärischer Luft mit elektrischen Entladungen erhalten werden, zu Salpetersäure von handelsfähiger Konzentration, setzt man nach diesem neuen Verf. den Reaktionsgasen nach Verlassen der elektrischen Entladungen W. oder Wasserdampf in solcher Menge zu, daß sich bei einer Abkühlung bis auf 100° noch keine S. aus den Gasen ausscheiden kann, weil man damit die Möglichkeit gewinnt, bis zur Abkühlung der Gase bis auf etwa 100° metallene Kühleinrichtungen zu verwenden, welche sehr viel wirksamer u. billiger sind als Kühleinrichtungen aus Steinzeug. Als weiterer Vorteil kommt noch hinzu, daß man bei diesem Verf. auch keiner Reaktionsgase von hohem Stickoxydgehalt bedarf, infolgedessen diese dünneren Gase bei der *elektrischen Luftverbrennung* mit bedeutend besserer Wattausbeute hergestellt werden können, als höherprozentige, daß aber auch die Gase bei ihrer Kondensation nur noch so wenig Stickstoffoxyde enthalten, daß die ausgeschiedene S. kein Stickstoffdioxyd mehr löst, so daß die so gewonnene S. auch praktisch frei von gelösten Stickstoffoxyden ist.

Kl. 12k. Nr. 196015 vom 11/2. 1906. [6/3. 1908].

Julius Becker, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs und Cyanwasserstoffs bei der Destillation des Gaswassers.* Zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs u. Cyanwasserstoffs, welche in den Gasen enthalten sind, die bei der Dest. von Gaswasser im kontinuierlichen Betrieb aus dem Sättigungsgefäß (insbesondere aus dessen Vorwärmer) entweichen, werden diese Gase nun mit W. gewaschen u. die hierbei erhaltene Lsg. von Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff dem Abwasser von der Dest., das überschüssigen Kalk enthält, zugeführt, wobei etwa nichtserstörter Schwefelwasserstoff oder Cyanwasserstoff durch Zugabe von Kalk beseitigt wird. Die hierbei entstandenen Verbb., welche vollkommen geruchlos und in W. l. sind, können mit dem Abwasser weggeführt werden.

Kl. 12o. Nr. 194038 vom 6/12. 1903. [3/1. 1908].

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roeßler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure.* Es wurde gefunden, daß sich *Oxalsäure* in schwefelsaurer Lsg., die vorteilhaft 30% Schwefelsäure enthält, fast quantitativ und bei sehr guter Stromausbeute unter Verwendung von Elektroden, die große kathodische Überspannung zeigen, z. B. von Bleielektroden, u. eines Diaphragmas elektrolytisch zu *Glykolsäure* reduzieren läßt. Wesentlich ist die Verwendung der erwähnten Kathode, z. B. einer Bleikathode, u. von nicht zu verd. Schwefelsäure, da ein anderes Kathodenmaterial nur ungenügende Ausbeuten liefert und verdünntere Schwefelsäure ungeeignet ist, weil die Oxalsäure, die stark ionisiert ist, sonst zu sehr an der Leitung des Stromes teilnimmt und nach der Anode wandert, wo sie dann oxydiert wird. Die Reduktion wird bei Temperaturen ausgeführt, die höher als die Zimmertemperatur sind. Während nämlich bei niedriger Temperatur im wesentlichen sich *Glyoxylsäure* bildet, nimmt mit steigender Temperatur die Menge der gebildeten Glyoxylsäure ab, so daß bei etwa 40° in 13,5%ig. Schwefelsäurelsg. bei einer Stromdichte von etwa 1 Amp. pro qdm sich nur eben noch Spuren von Glyoxylsäure nachweisen

lassen, während bei 50° ausschließlich Glykolsäure gebildet wird. Daß hierbei keine intermediäre B. von Glyoxylsäure, sondern direkte Reduktion von Oxalsäure zu Glykolsäure statt hat, folgt daraus, daß in keinem Stadium des Prozesses Glyoxylsäure, z. B. mit fuchsinschwefliger S., nachzuweisen ist. Zu bemerken ist noch, daß bei stärkerer Schwefelsäurekonzentration die Temperaturgrenze, oberhalb deren sich nur Glykolsäure bildet, niedriger liegt als bei verdünnter. Größere Stromdichte scheint in gleicher Weise zu wirken.

Kl. 12o. Nr. 194039 vom 1/7. 1906. [13/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dithioglykolsäure.* Durch Einw. von chloressigsaurem Natrium auf Natriumdisulfid in alkoholischer Lsg. erhielt BLANKSMA (C. **1901**. I. 1365) die *Dithioglykolsäure*; es ist ihm aber nicht gelungen, aus den gleichen Ausgangsmaterialien in wss. Lsg. das gleiche Ergebnis zu erzielen; er stellte bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium auf Natriumdisulfid in siedender wss. Lsg. eine reichliche Schwefelabscheidung fest. Diese Tatsache fand eine Erklärung in der weitgehenden Dissoziation des Natriumdisulfids in wss. Lsg. (KÜSTER u. HEBERLEIN, C. **1905**. I. 497). Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß bei Ausschluß von Kochtemperatur die Einw. von *chloressigsaurem Natrium* auf *Natriumdisulfid* auch in wss. Lsg. ohne jede Schwefelabscheidung und Dissoziation des Natriumdisulfids unter glatter Entstehung der *Dithioglykolsäure* erfolgt. Die Dithioglykolsäure dient hauptsächlich zur Darst. der *Thioglykolsäure*, welche auf diese Weise leicht zugänglich geworden ist. Sie kann aber auch als Ausgangsmaterial für die Darst. anderer schwefelhaltiger Substanzen dienen.

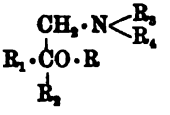
Kl. 12o. Nr. 194040 vom 1/7. 1905. [13/1. 1908].

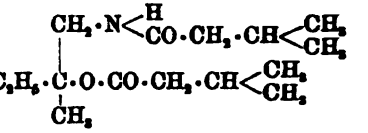
Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.* Versetzt man eine neutrale oder essigsaure Lsg. von Diazobenzolchlorid oder einem anderen l. Benzoldiazoniumsalz mit einer wss. Lsg. von *Thioglykolsäure*, $SH \cdot CH_2 \cdot COOH$, so scheidet sich ein in W. fast unl. krystallinischer Nd. aus, dem die Zus. $C_8H_5N_2S \cdot CH_2 \cdot COOH$ zukommt. Die Verb. löst sich in verd. Alkalien fast farblos, doch tritt hierbei schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentw. Zers. ein. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus wasserfreien Lösungsmitteln (Ä., Bzl., Lg.) erhält man sie in fast farblosen Nadeln, die bei schnellem Erhitzen schwach verpuffen, bei langsamem Erhitzen für sich oder in Ggw. von W. oder indifferenten Lösungsmitteln Stickstoff entwickeln und in die *Phenylthioglykolsäure*, $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, übergehen. Wie das Diazobenzolchlorid verhalten sich auch die aus substituierten Anilinen, deren Homologen etc. darstellbaren Diazoniumverbb., welche sämtlich mit Thioglykolsäure gut charakterisierte, stickstoffhaltige Verbb. eingehen. Beim Erhitzen verlieren diese Stickstoff u. gehen in die entsprechenden *Arylthioglykolsäuren* über. Diese Rkk. verlaufen glatt, die Thioglykoldiazoverbb. brauchen nicht isoliert zu werden, sondern können nach ihrer B. direkt durch Erhitzen weiter zersetzt werden. Aus *p-Bromdiazoniumchlorid* u. *Thioglykolsäure* entsteht ein in W. fast unl., krystallinischer Nd., der beim Erhitzen bis zum Kochen unter lebhafter Stickstoffentw. zum großen Teil wieder in Lsg. geht. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln von *p-Bromphenylthioglykolsäure*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 117°, aus. Der aus *Diazotoluolchlorid* und *Thioglykolsäure* entstehende Nd. krystallisiert aus A., Bzl. oder Lg. in langen Nadeln, die beim Erhitzen auf Lg. bei 60—70° lebhaft Stickstoff entwickelt und in *p-Tolylthioglykolsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (farblose Nadeln, F. 93°), übergehen. Aus *Anthranilsäure* wird *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*, $C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ S \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{cases}$, gewonnen. *α-Naph-*

thylamin, bezw. *α-Diazonaphthalin*, liefert *α-Naphthylthioglykolsäure*, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, weiße Krystallnädelchen.

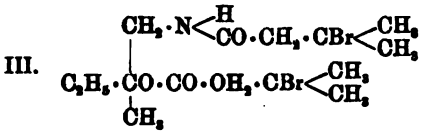
Kl. 12o. Nr. 194051 vom 5/10. 1904. [13/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 169787 vom 8/10. 1903; früheres Zus.-Pat. 181175; C. **1906**. I. 1682 u. **1907**. I. 1001.)

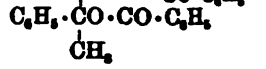
J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von acidylierten Aminoalkylestern*. Die Abänderung des durch Patent 169787 geschützten Verf. zur Darst. von Aminoalkylestern ist dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darst. diacidylierter Verb. der Formel I. (R und R_4 = Acidyl; R_1 = Alkyl oder Aryl; R_2 = Alkyl; R_3 = Wasserstoff) anstatt der gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe nunmehr die entsprechenden Aminoalkohole mit primärer Aminogruppe der Behandlung mit acidylierenden Mitteln unterwirft. Zur Darst. von *Divalerylaminodimethyläthylcarbinol* (II.) erhitzt

I. 

II. 

man das entsprechende Chlorhydrin mit wss. Ammoniak im Druckkessel auf 125° und fraktioniert das Prod., man gewinnt eine primäre Base, Kp_{20}. 75—80°, u. eine sekundäre Base, Kp_{20}. 145°. Estere gibt ein hygroskopisches Chlorhydrat, Blättchen (aus Aceton-Äther), F. 85°; das Chlorhydrat der sekundären Base krystallisiert aus Aceton in Blättchen, F. 144°. Die *Divalerylverb.* der primären Base hat den Kp_{20}. 190°, und sie krystallisiert aus PAe. in Blättchen, F. 50°. Das Valerylderivat der sekundären Base hat den Kp_{20}. 200°. Das *Dibromvalerylaminodimethyläthylcarbinol* (III.) krystallisiert aus PAe. in feinen Nadeln, F. 74°. Zur Darst. von *Dibenzoylaminodimethylphenylcarbinol* (IV.) wird auch das entsprechende Chlorhydrin

III. 

IV. 

bei 125° mit Ammoniak behandelt; dabei entsteht ein Chlorhydrat, F. 228—229°, und eine primäre Base, Kp_{40}. 175°, und eine sekundäre Base, Kp_{40}. 258°. Das Dibenzoylderivat der primären Base krystallisiert aus einem Gemisch von Bzl. u. Ä. in weißen Prismen, F. 110°; l. in W., wl. in Äther.

Kl. 12o. Nr. 194052 vom 19/8. 1905. [14/1. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylat*. Zur Darst. von *Formaldehydsulfoxylat* hat man bisher die sauren Salze der schwefligen S., bezw. letztere selbst in Ggw. von Formaldehyd (oder neutrale Alkalisulfite in Ggw. von Formaldehyd, wodurch gleichfalls Formaldehydalkalibisulfite entstehen) der reduzierenden Einw. von Zinkstaub mit oder ohne Zusatz von Mineralsäuren oder anderen geeigneten Zusätzen unterworfen. Es hat sich nun gezeigt, daß auch das neutrale *Zinksulfit* u. das neutrale *Ammoniumsulfit* einer Umsetzung mit Zinkstaub und *Formaldehyd* unter B. von formaldehydsulfoxylsaurem Salz fähig sind, wobei zugleich Zinkhydroxyd, bezw. freies Ammoniak gebildet wird. Die Rk. verläuft im ersteren Falle nach folgender Gleichung:

$$ZnSO_3 + Zn + CH_2O + H_2O = (CH_2O \cdot ZnSO_3) + Zn(OH)_2,$$

so daß das wl. basische Sulfoxylat entsteht; Ammoniumsulfit liefert hingegen unter Entweichen von Ammoniak Formaldehydsulfoxylat in Form eines Ammoniakderivats. Dabei werden reichlich 80% der schwefligen S. in *Sulfoxylat* umgewandelt. Die Reaktionsprodd. können entweder direkt Verwendung finden oder in bekannter Weise in das Natriumsalz übergeführt werden.

Kl. 12*o*. Nr. 194328 vom 28/10. 1906. [20/1. 1908].

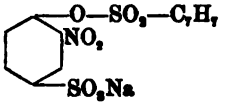
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phenanthroanthrachinon.* Von den höheren Ringhomologen des Anthrachinons ist bisher nur das Naphthanthrachinon bekannt geworden, das nach Beispiel VIII der französischen Patentschrift 349531 zur Darst. von Benzanthronen verwertet wird. Es hat sich nun gezeigt, daß das entsprechende Phenanthrenderivat, das als *Phenanthroanthrachinon* bezeichnet werden kann, leicht erhältlich ist, wenn man die bisher unbekannte, nach dem üblichen Verf. aus *Phenanthren*, *Phthalsäure* und Aluminiumchlorid herstellbare *Phenanthrylbenzoyl-o-carbonsäure* mit Phosphorsäureanhydrid behandelt. Als wasserabspaltendes Mittel ist die in ähnlichen Fällen stets verwendbare Schwefelsäure hier nicht zu gebrauchen. Die *Phenanthrylbenzoyl-o-carbonsäure* bildet ein schwach gelbliches, bei 115° schm. Pulver, im Gegensatz zur Phthalsäure in k. Chlf. ll.; aus dieser Lsg. wird die S. durch PAe. vollständig gefällt. Ammoniak- und Alkalisalze sind in W. ll.; wird diese Lsg. mit S. versetzt, so scheidet sich die Carbonsäure zuerst harzig aus und wird erst nach einiger Zeit krystallinisch. Die Lsg. in k. konz. Schwefelsäure ist im ersten Augenblick gelb; dann geht die Färbung über Braun in Violett über. Beim Erhitzen wird die violette Lsg. zuerst kirschrot und dann braun. — *Phenanthroanthrachinon* ist ein gelbes Pulver, das aus Eg., in dem es mit gelber Farbe l. ist, in kleinen gelben Nadeln, F. 234°, krystallisiert. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violettblau und wird durch Erhitzen braun. Das Phenanthroanthrachinon ist ein schwacher gelber Küpenfarbstoff und dient zur Herst. von anderen Farbstoffen.

Kl. 12*q*. Nr. 195028 vom 9/1. 1906. [4/2. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrarufin und Oxychrysazin.* Oxyanthrarufin u. Oxychrysazin werden nun, entsprechend der LIEBERMANNschen u. BOECKschen allgemeinen Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 1617), wonach Anthrarufin u. ebenso alle Oxyanthrachinone, die nicht mehr als ein α-Hydroxyl in jedem Benzolkern enthalten, in der Kalischmelze glatt ein Atom Sauerstoff aufnehmen, in der Kalischmelze aus Anthrarufin, bezw. Chrysazin erhalten. Das so gewonnene Oxyanthrarufin entspricht vollständig in seinen Eigenschaften dem 1,2,5-Trioxyanthrachinon des Pat. 156960 (vgl. C. **1905**. I. 482). Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violett und wird durch Borsäure blau. F. 273—274°. F. des Triacetylderivates 228°. Aus Chrysazin wird unter sonst gleichen Verhältnissen 1,2,8-Trioxyanthrachinon erhalten. Dieses Prod., das offenbar schon LIEBERMANN u. GIESEL (LIEBIGs Ann. **183**. 191) in Händen hatten, wurde später von LIEBERMANN u. DEHNST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1289) irrtümlicherweise als identisch mit dem Oxyanthrarufin bezeichnet. Aus Eg. orange gefärbte Nadeln, F. 230°, l. in Alkalien mit etwas röterer Farbe als das Oxyanthrarufin. Von diesem unterscheidet es sich besonders durch die carmoisinrote Farbe der Lsg. in konz. Schwefelsäure, die durch Borsäure in Violett umschlägt. Auch gibt Oxyanthrarufin auf Tonerdebeizen rein rote und auf Eisenbeizen violette Nuancen, während Oxychrysazin auf Tonerdebeizen ein braunes Rot und auf Eisenbeizen ein Schiefergrau liefert. Beide sollen therapeutische Anwendung u. als Ausgangsmaterial in der Farbstoffindustrie Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 195226 vom 27/1. 1906. [10/2. 1908].

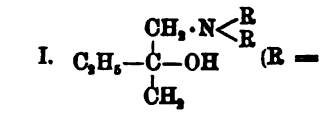
Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolestern.* Die Darst. der 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolester gelingt nun nach Analogie der Darst. des Benzolsulfosäure-o-nitrophenolesters durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf o-Nitrophenol (GEORGESCO, C. **1900**. I. 543), indem man *2-Nitro-1-phenol-4-sulfosäure* in wss. Lsg. mit *Arylsulfochloriden* bei Ggw. salzsäurebindender Mittel behandelt und die so erhältlichen *Nitroarylsulfosäuresulfophenolester* reduziert. —



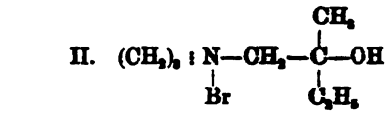
p-Toluolsulfosäure-2-nitro-4-sulfophenolester (vgl. nebenstch. Formel), aus *o-Nitrophenolsulfosäure* u. *p-Toluolsulfochlorid* (Natriumsalz, glänzende, gelbe Blättchen, Lsg. der Salze in W. ganz schwach gefärbt) gibt reduziert den *p-Toluolsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolester*, Natriumsalz, l. in h. A. u. Aceton, unl. in Ä. Salzsäure fällt aus der wss. Lsg. des Salzes die **freie Säure** in krystallisierter Form aus. Salpetrige S. verwandelt sie in die nahezu unl., schwach gelblich gefärbte krystallinische Diazoverb., die sehr reaktionsfähig ist u. sich leicht mit Aminen und Phenolen, z. B. mit β-Naphtholdisulfosäure R zu einem gelblich **roten Farbstoff** vereinigen läßt, der durch kurzes Kochen mit verd. Natronlauge unter Abspaltung des p-Toluolsulfosäurerestes in einen blauroten Farbstoff übergeführt wird. — *o-Toluolsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolester*, wie der vorige unter Verwendung von o-Toluolsulfochlorid erhalten, darum sehr ähnlich. Natriumsalz u. Diazoverb. sind löslicher. Der **Farbstoff** aus letzterer u. β-Naphtholdisulfosäure R ist etwas gelbstichiger. Durch Behandeln mit Natronlauge geht er in denselben Farbstoff über, der aus der p-Verb. entsteht.

Kl. 12q. Nr. 195813 vom 16/2. 1907. [28/2. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Dialkylaminodimethyläthylcarbinolhalogenalkylate und ihrer Benzoylverbindungen.* Diese therapeutischen Zwecken dienenden *Choline mit tertiärem Alkoholcharakter* (vgl. FOURNEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 766 und C. **1904**. I. 1195) werden nun erhalten, wenn man auf *Dialkylaminodimethylcarbinol* der Formel I. (worin R = Alkyl) und seine *Benzoylverb.* Halogenalkyle einwirken läßt; dieselben sind weniger giftig als die Salze des gewöhnlichen Cholins und sind frei von Curarewrkg. des letzteren. *Trimethyltertiärpentanolammoniumbromid*, $C_8H_{20}ONBr$ (II.), aus

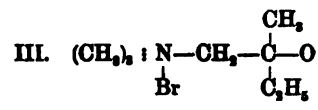


I. (R = Alkyl)

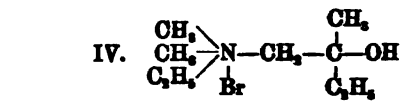


II.

Dimethylaminodimethyläthylcarbinol u. *Methylbromid*, aus A.-Ä. rein weiße, zentimeterlange, breite Spieße, weniger zerfließlich als das typische Cholinbromid; erweicht im Capillarrohr bei 167°, F. 168—169°. Die *Benzoylverbindung* (*Stovainbrommethylat*), $C_{15}H_{24}O_2N \cdot Br$ (III.), aus der aus *Stovain* (*Benzoyläthyldimethyldimethylaminocarbinol-*



III.



IV.

chlorhydrat, FOURNEAU, a. a. O.) durch Ammoniak abgeschiedenen und mit Chlf. aufgenommenen Base und Methylbromid, aus A.-Ä. farblose, nur wenig hygroskopische und nicht zerfließliche Nädelchen. — *Trimethyltertiärpentanolammoniumjodid*, $C_8H_{20}ONJ$, wie das Bromid mit Hilfe von *Methyljodid* aus Dimethylaminodimethyl-

äthylcarbinol, aus A.-Ä. farblose, derbe und nicht zerfließliche Prismen, F. 123 bis 125°. Die *Benzoylverb.* (*Stovainjodmethylat*), wie die vorige, mittels Jodmethyl, farblose, nicht zerfließliche Nadeln, F. 169—170°.

Äthyldimethyltertiärpentanolammoniumbromid, $C_9H_{21}ONBr$ (IV.), aus demselben Carbinol wie das vorige mittels Bromäthyl, aus A.-Ä. Sirup, der über Schwefelsäure zu einer undeutlich krystallinischen, leicht zerfließlichen Masse trocknet. *Benzoylverb.* (*Stovainbromäthylat*), $C_{16}H_{26}O_2NBr$, aus der Stovainbase wie die vorige mittels Bromäthyl, aus A. farblose, wenig zerfließliche Nädelchen.

Äthyldimethyltertiärpentanolammoniumjodid, wie das vorige mittels Jodäthyl. Sirup, welcher im Vakuum nach längerer Zeit zu einer am Licht sich bräunenden, krystallinischen Masse erstarrt. *Benzoylverb.* (*Stovainjodäthylat*), $C_{16}H_{26}O_2NJ$, aus Stovainbase und Jodäthylat, aus A. farblose, nicht zerfließliche Nadeln, F. 155 bis 157°. — Die aus dem *Diäthylaminodimethyläthylcarbinol* (Kp_{27}. 85°; FOURNEAU, a. a. O.) in analoger Weise darstellbaren Choline sind äußerst leicht zerfließliche, nur schwierig im krystallisierten Zustand zu erhaltende Verbb. — Die neuen Choline und ihre Benzoylverbb. lösen sich leicht und mit neutraler Rk. in W. u. angewärmtem A.; in Ä. und den übrigen organischen Lösungsmitteln sind sie dagegen unl. Ihre wss. Lsgg. geben mit *Sublimatlsg.* weiße, krystallinische Ndd. mit *Kaliumquecksilberjodid* gelbliche, ölige oder käsige Fällungen, die allmählich krystallinisch erstarren.

Kl. 12q. Nr. 195814 vom 12/5. 1907. [25/2. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von ω-Nitroacetobrenzcatechin.* Ersetzt man in dem Verf. von THIELE u. HÄCKEL (LIEBIGs Ann. **325**. 1. usf.; C. **1903**. I. 286) zur Darst. von ω-Nitroacetophenon aus dem durch Kondensation von Benzaldehyd mit Nitromethan erhaltenen Phenylnitroäthylen durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Brom und methylalkohol. Kalium und von SS. den Benzaldehyd durch *Alkyläther des Protocatechualdehyds*, so erhält man *Nitroacetobrenzcatechinäther*, z. B. aus *Piperonal* das *ω Nitroacetopiperon*, $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$, und aus dem *Veratrumaldehyd* das *ω-Nitroacetoveratron*, $\begin{matrix}CH_3\cdot O\\CH_3\cdot O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. Nitroacetopiperon, aus Äthylacetat gelbliche Blättchen oder Nadeln, F. 173°, unl. in W., swl. in A., Ä., Bzl., leichter l. in Eg. — Nitroacetoveratron, aus Essigester feine Nädelchen, F. 144°, von ähnlicher Löslichkeit wie die vorgenannte Verb. Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure gelingt es nun nicht, aus diesen Nitroacetobrenzcatechinäthern die Methylengruppe, bezw. die Alkyle abzuspalten, vielmehr entsteht offenbar unter Veränderung der Nitroacetogruppe *Veratrumsäure.* Auch durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid, durch welches man Piperonal in Protocatechualdehyd umwandeln kann, entsteht aus Nitroacetopiperon nicht Nitroacetobrenzcatechin, sondern eine chlorhaltige Verb. Ebensowenig wird Nitroacetobrenzcatechin erhalten, wenn man dessen Ä. der Alkalischmelze unterwirft, hierbei kommt die Entstehung von Ammoniak u. Cyanalkali zur Beobachtung. — Dagegen wurde nun gefunden, daß man durch Einw. von *Aluminiumchlorid* auf *Nitroacetobrenzcatechinäther* (Alkyl- oder Alkylenäther) deren Umwandlung in *Nitroacetobrenzcatechin* erzielen kann, ohne daß eine durch die aliphatisch gebundene Nitrogruppe bedingte, störende Nebenrk. stattfindet. Das so erhältliche Nitroacetobrenzcatechin ist wegen seiner Beziehungen zu Aminoacetobrenzcatechin u. zu der Nebennierenbase ein Ausgangsprod. für die Gewinnung therapeutisch verwertbarer Verbb.

ω-Nitroacetobrenzcatechin, gelbliche Krystalle, die sich bei 170—180°

schwärzen und bei 188° unter Zers. schm.; l. in etwa 10 Tln. h. W., ll. in A. und Aceton; in Ä. und Bzl. wl., in verd. Natronlauge l. mit intensiv roter Farbe. Die verd. wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Reduktion läßt sich das Nitroacetobrenzcatechin in das bekannte *Aminoacetobrenzcatechin* und in *o-Dioxyphenyläthanolamin* überführen.

Kl. 12q. **Nr. 195874** vom 23/7. 1903. [28/2. 1908].

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von α,β-Oxyanthrachinonen, bezw. Anthrachinon-α,β-oxysulfosäuren.* Wie nach Pat. 106505 (vgl. C. **1900**. I. 742) die Anthrachinon-β-sulfosäuren, so gehen nun auch die *Anthrachinon-α,β-sulfosäuren* in der *Erdalkalischmelze* glatt in die entsprechenden Oxyderivate über, wenn das Auftreten von freiem Alkali in der Schmelze vermieden wird, was entweder durch Verwendung der reinen Erdalkalisalze der entsprechenden Sulfosäuren erreicht wird, oder wenn im Falle der Anwendung von sulfosauren Alkalisalzen (Pat. 145188; C. **1903**. II. 1037) zu der Erdalkalischmelze das entsprechende Erdalkalichlorid (z. B. im Falle einer Kalkschmelze Chlorcalcium) zugesetzt wird, welches sich mit dem im Laufe der Rk. auftretenden Alkali in Alkalichlorid und Erdalkalihydroxyd umsetzt. Denn schm. man z. B. die bei der Quecksilbersulfurierung erhältlichen ll. Sulfosalze (Beispiel II des franz. Pat. 332709) mit Kalkmilch unter Druck ohne Zusatz von Chlorcalcium, so erhält man nach dem Ausfällen mit Salzsäure neben einer stets dunklen Fl. nur geringwertige, stark verschmierte, dunkle, grünstichig gefärbte Prodd., da die Hauptmasse der angewandten Sulfosäuren durch Reduktionsvorgänge in der Schmelze zerstört wird. Wird dagegen die Kalkschmelze in Ggw. von Chlorcalcium ausgeführt, so erhält man nach dem Ausfällen mit Salzsäure in durchaus reichlicher Menge die reingelben Flocken der Oxykörper (*Gemenge von 1,7- und 1,6-Dioxyanthrachinon, Anthrarufin und Chrysazin*). Die Mutterlauge ist dann auch in normaler Weise hell gefärbt, u. aus ihr scheidet man mit Kochsalz oder Chlorkalium eine bisher unbekannte *Oxysulfosäure* aus. Das *saure Natriumsalz* scheidet sich aus der mit HCl angesäuerten wss. Lsg. in feinen, verfilzten, orangefarbenen Nadeln aus. Die h., 5%ig. Lsg. dieses Salzes gibt auf Zusatz von Chlorbarium beim Erkalten fast quantitative Ausscheidung von hell orangefarbenen Nadeln des *Bariumsalzes*. Das *Calciumsalz* ist bedeutend löslicher als das Bariumsalz u. stellt feine orangefarbene Nadeln dar. Tonerdesulfat, Bleiacetat, Chromalaun geben Fällungen erst beim längeren Stehen, Kupfersulfat erzeugt dagegen eine sofortige braunrote Ausscheidung. Die neue Oxysulfosäure stellt einen *Beizenfarbstoff* dar und färbt vorchromierte Wolle violettrot. Die Verb. soll außerdem als Ausgangsmaterial zur Darst. von anderen neuen Farbstoffen dienen.

Setzt man aber zu der Kalkschmelze außerdem Salpeter, chlorsaures Kalium oder ähnliche Oxydationsmittel, so wird die Ausbeute u. die Reinheit der Prodd. gesteigert und jede Reduktion vermieden; auch tritt kein weiteres Hydroxyl in das Anthrachinonmolekül ein.

Kl. 12r. **Nr. 193382** vom 11/8. 1904. [4/2. 1908].

F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, *Verfahren zur Destillation von teerhaltigem Holzessig und Verdampfung von teerhaltigen Acetatlösungen.* Um bei diesen Destillations- und Verdampfungsvorgängen an Wärme zu sparen, wird nun die Dest., bezw. Verdampfung in evakuierbaren Verdampfkörpern, welche so miteinander verbunden sind, daß das Heizrohrsystem des zweiten Körpers zugleich den Kühler für die aus dem ersten Körper kommenden Brüden bildet, d. h. also im *Mehrkörperapparat*, vorgenommen. Infolge der hierbei nur zur Anwendung gelangenden sehr

niedrigen Verdampfungstemperatur wird außerdem das Inkrustieren der Verdampfungsapparate mit Teer und Acetat vermieden.

Kl. 16. Nr. 195133 vom 12/12. 1906. [13/2. 1908].

Ed. Pohl, Honnef a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Kunstdünger aus Feldspat oder anderen kalireichen Gesteinen.* Dem Verf. liegen die Erfahrungen der Kalksandsteinfabrikation zugrunde, wonach kochender Kalkbrei auf Kieselsäure und Silicate niemals jene vollkommene Einw. ausübt, wie dies bei der Behandlung einer erdfeuchten Mischung mit hochgespanntem Wasserdampf der Fall ist; demnach werden die genügend fein zerkleinerten, aus *Aluminiumsilicaten* mit *Silicaten von Kalium*, *Natrium*, *Calcium* etc. bestehenden Mineralien, u. zwar *Kalifeldspat* mit 10—16% Kalium, *Glimmer* mit 8—10%, *Phonolith*, *Trachyt* mit 7—8%, *Granit*, *Syenit* u. *Gneis* etc. mit 5—6% Kalium, in innigster Mischung mit feuchtem *Kalkhydrat* — und gegebenenfalls mit anderen, zu Düngezwecken geeigneten Zuschlägen, wie Kaliumsalzen, Phosphoriten, Phosphaten, Thomasschlacke etc. — mit *hochgespanntem Wasserdampf* behandelt, wobei selbst die schwer aufschließbaren Verbb. in zeolithische Silicate übergeführt werden.

Zur Ausführung des Verf. eignen sich ganz vorzüglich die bekannten und bewährten Einrichtungen der *Kalksandsteinfabrikation* mit ihren mannigfachen Arten des Löschens und Zumischens des Kalkes, der Lagerung des Gemisches in Silos und den verschiedenen Härtemethoden der Preßlinge. Ist die Umsetzung beendet, so wird die M. getrocknet und in streufähigen *Dünger* übergeführt.

Kl. 17a. Nr. 195190 vom 16/8. 1906. [15/2. 1908].

C. Senssenbrenner, Düsseldorf-Oberkassel, *Verfahren und Vorrichtung zur Destillation der Ammoniaklösung bei Absorptionskühlmaschinen.* Das direkte Beheizen der das zu destillierende Ammoniakwasser aufnehmenden Rohre mittels Verbrennungsgasen, h. Abgasen oder anderen sehr h. u. unreinen Gasen bringt manche Übelstände (Ansetzen von Krusten auf den Destillierrohren, infolgedessen ungleichmäßige Erwärmung, übermäßige Erhitzung und Zers. des Ammoniaks etc.) mit sich, die nun durch Zwischenschaltung eines Flüssigkeitsbades vermieden werden sollen. Zu dem Zweck werden die von dem Boden eines Kessels ausgehenden Ammoniakwasserdestillierrohre von einem oder mehreren Flüssigkeitsbehältern, welche von außen durch Verbrennungsgase etc. beheizt werden, umgeben.

Kl. 17g. Nr. 195754 vom 23/1. 1907. [24/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174362 vom 28/11. 1904; vgl. C. 1906. II. 1700.)

Rudolf Mewes, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Luftverflüssigung und Gastrennung.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man die Druckluft aus einem Behälter mit großem Querschnitt in eine Strahldüse mit engem Querschnitt eintreten und aus der Strahldüse mit engem Austrittsquerschnitt, nachdem in der Strahldüse möglichster Wärmeaustausch erfolgt ist, in einen Raum mit möglichst großem Querschnitt mit großer Geschwindigkeit einströmen läßt, um so die durch Arbeitsleistung für Erzeugung großer Strömungsgeschwindigkeit bedingte Kühlwirkung unmittelbar für Luftverflüssigungs- oder sonstige Kühlzwecke nutzbar machen zu können. — Um bei dieser Art der Durchführung des Arbeitsverfahrens die Bauart der hierzu dienenden Vorrichtung möglichst einfach und billig zu gestalten und die Durchführung des Wärmeausgleiches im Gegenstrom zu erleichtern, kann man die Strahldüse ganz oder teilweise in das Innere des Druckluftbehälters verlegen und Zu- und Abströmung in geeigneter Weise anordnen. — Wenn die Strahldüsen zur Erreichung guter Kälteleistungen unbedingt gerade sein müßten, so würden die Druckluftbehälter, um für die eingesetzten Strahldüsen die für den

Temperaturausgleich erforderliche genügende Oberfläche zu erhalten, eine sehr große Länge erhalten müssen, was technisch zu gewissen Unzuträglichkeiten führen könnte. Es hat sich aber ergeben, daß spiralig gewundene Strahldüsen, wofern man nur im übrigen die Vorbedingungen des Verf. des Hauptpat. einhält, fast ebenso großen Temperatursturz wie die geraden ergeben, da die vermehrte Reibung u. Widerstandsarbeit nachweislich nicht sehr bedeutungsvoll ist u. bei der Größe des tatsächlich erzielbaren Temperatursturzes nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Kl. 21f. Nr. 196329 vom 16/6. 1905. [3/3. 1908].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus Wolframmetall für elektrische Glühlampen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die durch Fällen einer normalen p- oder m-Wolframatlösung mittels *salzsaurer Aminoderivate des Diphenyls* oder deren Homologen wie *Benzidinchlorhydrat* erhaltenen *wolframsauren Aminoderivate des Diphenyls*, bezw. der Homologen (wie *Benzidinwolframat*) sich zur Herst. elektrischer Glühfäden eignen. Außer in der üblichen Weise durch Pastieren des Wolframats mit Bindemitteln unter eventuellem Zusatz von Wolframoxyd, Pressen der Fäden, Erhitzen derselben zunächst unter Luftabschluß (trockene Dest.) und darauf in reduzierender Atmosphäre oder im Vakuum mittels hindurchgeleiteten elektrischen Stromes erhält man die Fäden auch, indem man *Baumwollfäden* mit Wolframdioxyd bestreicht oder imprägniert und je nach dem gewünschten Querschnitt einige Male abwechselnd in eine Lsg. von *Ammonium-p-* oder *-m-wolframat* u. in eine zweite eines salzsauren Salzes eines Aminoderivats des Diphenyls taucht, sodann trocknet und in einem reduzierenden Gas in Ggw. von Wasserdampf durch den hindurchgeleiteten elektrischen Strom zum Glühen bringt. Zunächst verbrennt der Baumwollfaden auf Kosten des Wolframdioxyds, das dem Faden anhaftende Ammoniumchlorid wird verflüchtigt, endlich erfolgt die Reduktion des Wolframsäureaminoderivats, und es resultiert ein zusammengesinterter metallisch glänzender, aus reinem Wolfram bestehender Faden.

Kl. 22a. Nr. 195228 vom 29/11. 1904. [8/2. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Dieses Verf. zur Darst. von o-Oxymonoazofarbstoffen der Naphthalinreihe beruht auf der Beobachtung, daß die bei der Einw. von salpetrigsauren Salzen auf die *o-Aminonaphthol-(1,2 oder 2,1)-sulfosäuren* in Ggw. von *Zinkoxyd*, bezw. *Zinkoxydhydrat* und *Zinksalzen*, namentlich beim Erwärmen, glatt entstehenden Zinksalze der entsprechenden Diazoverbb. sich nicht nur mit sehr gut kombinierbaren Substanzen, wie Resorcin, Dioxynaphthalinen, sondern auch mit träger wirkenden Verbb., wie z. B. β-Naphthol, Naphtholsulfosäuren, leicht zu Farbstoffen in ausgezeichneter Ausbeute vereinigen lassen; da sonst Rkk. in Lsgg. sich leichter vollziehen, so ist diese glatte Kupplung der in abgeschiedener Form erhaltenen Zinksalze der Diazokörper gegenüber der ungünstiger verlaufenden Kupplung der in konzentrierten Lösungen bereits verwendeten Natriumsalze sehr überraschend. Bei dem Verf. entsteht der Hauptsache nach eine Zinkverb. des entsprechenden Farbstoffs, welcher durch S. entweder unmittelbar in der Reaktionslauge oder nach dem Abscheiden zersetzt und gegebenenfalls in der üblichen Weise in ein Natriumsalz übergeführt werden kann.

Die Patentschrift beschreibt Farbstoffe aus *1,2-Aminonaphthol-4-sulfosäure*, *-4,6-* und *-3,6-disulfosäure* mit β-Naphthol, bezw. 2,7-Naphtholsulfosäure, welche Wolle in saurem Bade blaurot bis rotviolett, nachchromiert, bezw. nachgekupfert blauschwarz, bezw. rotstichig violett echt färben.

Kl. 22a. Nr. 195322 vom 19/1. 1905. [12/2. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 195228 vom 29/11. 1904; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun in der Weise abändern, daß man das dort verwendete Reaktionsprod., welches durch Einw. von salpetrigsauren Salzen und Zinksalzen, in Abwesenheit freier Säuren, auf die 1,2-, bezw. 2,1-Aminonaphtholsulfosäuren erhalten wird, hier durch **dasjenige ersetzt**, welches man gewinnt, wenn man an Stelle des Zinksalzes neutral reagierende Metallsalze, welche, wie z. B. die *Salze von Mangan, Magnesium, Kobalt und Nickel*, in wss. Lsg. ein großes Dissoziationsvermögen zeigen, zur Anwendung bringt.

Kl. 22b. Nr. 194955 vom 27/10. 1906. [4/2. 1908].

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Flavopurpurin.* Bei der jetzt allgemein üblichen Alkalischmelze der anthrachinon-2,6-disulfosauren Salze ist die Entstehung von ganz beträchtlichen Mengen nicht färbender Anthraflavinsäure als störendes Nebenprod. nicht zu vermeiden (vgl. z. B. Pat. 137948; C. **1903**. I. 267). Im Gegensatz zur Isoanthraflavinsäure, welche in der Alkalischmelze leicht in Isopurpurin übergeht, galt für die Anthraflavinsäure bis jetzt der Satz, daß dieselbe selbst durch noch so energisches Schmelzen mit Alkalien und Sauerstoff abgebenden Mitteln nicht weiter verändert wird (vgl. z. B. Pat. 195028, siehe S. 1223). Es wurde nun aber gefunden, daß die **Sauerstoffaufnahme der Anthraflavinsäure in der Alkalischmelze dennoch stattfindet**, wenn die Schmelzen mit wesentlich **konzentrierteren** wss. Alkalilsgg. (75—90%) und bei **höheren** Temperaturen (über 200°), als man bis jetzt gewagt hat anzuwenden, event. unter Zusatz von Oxydationsmitteln (z. B. Salpeter), ausgeführt werden. Man gelangt dabei überraschenderweise zu **ganz reinem Flavopurpurin** bei sehr guten Ausbeuten.

Kl. 22b. Nr. 195139 vom 5/3. 1907. [7/2. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthracenfarbstoffen.* Behandelt man die *Sulfosäuren der p-Halogenoxyanthrachinone* mit *Ammoniak* bei Ggw. von **katalytisch wirkenden Substanzen**, wie z. B. *Kupfer* und seinen Verbb, so wird das Halogen leicht u. glatt durch den Ammoniakrest ersetzt, und man erhält so die als Farbstoffe wichtigen *Sulfosäuren der p-Aminooxyanthrachinone.* So entsteht aus *p-Dibromanthrarufindisulfosäure*, $Br^1(HSO_3)^3(OH)^4C_6H<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6HBr^5\cdot(SO_3H)^7(OH)^8$, u. Ammoniak bei Ggw. von Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur in überraschend glatter Weise *p-Diaminoanthrarufindisulfosäure* (Alizarinsaphirol B). In gleicher Weise werden die *p-Dichloranthrarufindisulfosäuren* oder die entsprechenden Derivate des *Chrysazins* oder *Erythrooxyanthrachinons* oder die *Monosulfosäuren* dieser Körper in die zugehörigen **Aminoverbb.** übergeführt.

Kl. 22e. Nr. 195901 vom 30/11. 1906. [25/2. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blauer Oxazinfarbstoffe.* Dem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß das *Diaminonaphthol* $C_{10}H_5\cdot(NH_2)_2{}^{1,4}(OH)^3$, wenn es durch schwache Alkalien aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt u. in wss., neutraler oder alkoh. Lsg. mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels (Einblasen von Luft) gekocht wird, sich in einen blauen **Oxazinfarbstoff** verwandelt. Aus den *Sulfosäuren* dieses Diaminonaphthols entstehen entsprechende saure Farbstoffe. Das betreffende **Diamino-β-naphthol** läßt sich durch **Nitrierung** des *Acetylaminonaphthols*, sowie durch **Spaltung**

eines aus *β-Amino-naphthol (2 : 1) und einer Diazoverbindung dargestellten Azofarbstoffes* gewinnen. Letztere Methode wird namentlich zur Herst. der Diaminonaphtholsulfosäure angewandt.

Kl. 22e. Nr. 195085 vom 26/3. 1907. [6/2. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; vgl. S. 1014).

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrahalogenderivaten des Indigos.* In dem Verf. des Hauptpat. analoger Weise gelangt man nun auch zu *gemischten Tri- u. Tetrahalogensubstitutionsprodukten des Indigos* durch Bromieren der bekannten Mono- u. Dichlorderivate des Indigos. Je nach der Menge des angewandten Broms erhält man hierbei *Monochlordibrom-*, bezw. *Monochlortribromindigo* oder *Dichlormonobrom-*, bezw. *Dichlordibromindigo.* Bezüglich ihres tinktoriellen Verhaltens zeigen diese neuen Chlorbromderivate große Ähnlichkeit mit den in dem Hauptpat. beschriebenen Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos.

Kl. 22e. Nr. 195291 vom 12/4. 1907. [10/2. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; vgl. früheres Zus.-Pat. 195085 vorstehend.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Hexahalogenderivaten des Indigos.* Auch Hexahalogenderivate des Indigos lassen sich nun nach dem Verf. des Hauptpatents erhalten, wenn man Dihalogensubstitutionsprodd. bestimmter Konstitution, nämlich die Dihalogenderivate des Indigos, welche 2 Atome Halogen in Parastellung zum Carbonyl enthalten, mit etwa 8 Atomen Brom behandelt, indem diese Disubstitutionsprodd. befähigt sind, in jedem Benzolkern noch je 2 Atome Wasserstoff gegen Brom auszutauschen, im Gegensatz zu den o- und m-Dihalogenderivaten, welche bei weiterer Bromierung nicht mehr als zwei Atome Brom aufzunehmen vermögen unter B. von Tetrahalogenderivaten. Die nach vorliegendem Verf. erhältlichen Hexahalogenderivate des Indigos liefern ebenso wie die früher beschriebenen Tri- u. Tetrahalogensubstitutionsprodd. beim Färben aus alkal. Küpe schöne blaue Töne, welche sich durch vorzügliche Waschechtheit u. Chlorechtheit auszeichnen. Die als Ausgangsmaterial dienenden *p-Dihalogenderivate* des Indigos können nach bekannten Methoden, entweder ausgehend von o-Nitro-p-chlor- (bezw. brom-)benzaldehyd oder aber aus 4-Chlor-(bezw. brom-)2-phenylglycin-1-carbonsäure, so z. B. der *Dichlorindigo* durch Kondensation von *4-Chlor-2-amino-1-benzoesäure mit Monochloressigsäure* und Erhitzen der resultierenden *4-Chlor-2-phenylglycin-1-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid*, dargestellt werden. Auch kann man so verfahren, daß man die p-Dihalogensubstitutionsprodd. des Indigos zunächst gemäß dem Haupt- u. dem ersten Zus.-Pat. in Tri-, bezw. Tetrahalogenderivate überführt und diese dann der weiteren Bromierung unterwirft. Beschrieben ist die Darst. eines *Tetrabromdichlorindigos.*

Kl. 22f. Nr. 195292 vom 23/3. 1906. [10/2. 1908].

Rudolph Koepp & Co., Oestrich, Rheingau, *Verfahren zur Herstellung von Schwärze aus Steinkohle.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man die Steinkohle mit einer *kaustischen Alkalilösung* in einer geeigneten Mühle mahlt, das Mahlgut calciniert und dann mit W. auslaugt. Die Ätzalkalilauge geht dabei mit gewissen, in der Kohle enthaltenen kohlenstoffreichen Zwischenprodd. der Steinkohlenbildung wasserlösliche Verbb. ein, deren B durch das Calcinieren des Mahlgutes wesentlich gefördert wird u. aus denen dann im weiteren Verlauf des Verf. die aus der Kohle ausgelaugten Stoffe wieder durch SS. ausgefällt werden. Gleichzeitig werden die nicht gel. Teile des Calciniergutes, die mit den ausgelaugten

Stoffen innig durchsetzt waren, durch das Ausscheiden der letzteren mürbe, verlieren dabei ihren sandigen Charakter u. lassen sich mit den ausgelaugten u. dann wieder ausgefällten Stoffen leicht zu einem homogenen amorphen Pulver von äußerster Feinheit vermahlen. — Je nach der Wahl der Steinkohle von älterer oder jüngerer Formation, magerer oder fetterer Beschaffenheit, erhält man Prodd. mit schwach tiefblauer oder brauner Tonung. So liefert z. B. Magerkohle eine Schwärze mit schwach tiefblauer, eine fettere Kohle eine solche mit schwach brauner Tonung, u. ein Gemisch beider ein dementsprechendes Prod. Um eine Schwärze von besonderer Qualität zu erzielen, kann man auch die aus der calcinierten M. durch Auslaugen mit W. erzielte Lsg. von den nicht gel. Kohleteilchen trennen und sie dann mit verd. S. behandeln, worauf die gel. Stoffe in feinen Flocken ausfallen. Diese werden mit W. ausgewaschen und lassen sich dann nach dem Trocknen zu feinstem Pulver vermahlen. Die nicht gel. Teile kann man dann von den gelösten getrennt ebenfalls zu feiner Schwärze vermahlen.

Kl. 22h. Nr. 195663 vom 6/1. 1906. [18/2. 1906].

Alfred Genthe, Goslar a. H., *Verfahren zur Herstellung von Leinölprodukten.* Dieses Verf. zur Herst. von Leinölprodukten (*Leinölfirnissen etc.*) ist dadurch gekennzeichnet, daß bestimmte, für den *Leinöltrockenprozeß* eigentümliche *Peroxyde* vorgebildet werden, entweder dadurch, daß *Leinöl* unter Oberflächenentw. dem Luftsauerstoff und kurzwelligem Licht wie *Uviollicht* ausgesetzt wird, oder daß Leinöl im Anodenraum unter Verhältnissen oxydiert wird, die Peroxydbildung gestatten (z. B. in schwach alkal. Natriumsulfatlsg. an Bleielektroden). Diese Peroxyde sind die *Autokatalysatoren*, die den Trockenprozeß beschleunigen, während alle anderen Trockenmittel nur *Pseudokatalysatoren* sind, die ihrerseits die B. jener beschleunigen. Die mit den neuen Prodd. hergestellten Aufstriche erstarren schnell und gleichmäßig durch die ganze Schichtdicke hindurch, ohne Haut- u. Rissebildung und haben ein glänzendes an Email erinnerndes Aussehen. Auch ist die aufgetrocknete Schicht nicht klebrig, sondern hart u. gummiartig. Natürlich kann man auch andere Produkte wie eingedickte Öle etc. erzeugen. Nebenher findet eine Bleichung statt. Durch mäßige Temperaturerhöhung kann man den Prozeß beschleunigen.

Kl. 23e. Nr. 193562 vom 10/3. 1904. [7/2. 1908].

Paul Horn, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung neutraler Seifen.* Die charakteristische Eigenschaft der bekannten *Eiweißseifen* liegt darin, daß das bei der Hydrolyse freiwerdende Alkali von dem in der Seife vorhandenen Eiweiß gebunden und dadurch jede Ätzwirkung beseitigt werden soll; dazu darf das Eiweiß nicht vor der Hydrolyse in Alkalialbuminat übergeführt werden, was bisher durch Unlöslichmachen des Eiweißes mittels Formaldehyds oder durch Emulgieren des Eiweißes mittels Vaselin, Lanolin oder eines ähnlichen Fettstoffs erstrebt wird, welche Mittel aber auch die Erreichung des Hauptzweckes verhindern. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß man an Stelle von Hühnereiweiß eine alkoh. Lsg. eines *Spaltungsprod. des Caseins* benutzt, welches durch Auflösen des Caseins in Alkali und Fällen mit S. erhalten wird. Von diesem *Protalbinpräparat* können bis zu 50 und 60% der Seife zugesetzt werden; dadurch wird nicht allein das bei der Hydrolyse freiwerdende Alkali gebunden, sondern es kommen auch noch die dermatologischen Wrkgg. der Eiweißkörper zur Geltung.

Kl. 27a. Nr. 195582 vom 1/4. 1906. [19/2. 1908.]

Abel Camacho u. Tomas O. Eastman, London, *Wasserstrahlpumpe.* An dieser Wasserstrahlpumpe mit länglicher, ovaler, oder irgendeiner anderen be-

liebigen nichtrunden Form des Wasserstrahls ist ein Schieberventil vorgesehen, mittels dessen die Größe der Ausflußöffnung geregelt werden kann u. wobei diese Öffnung aus einer Anzahl getrennter Schlitze bestehen kann, infolgedessen die Leistungsfähigkeit der Pumpe durch Verdecken eines oder mehrerer Schlitze durch den Schieber genau nach Belieben geregelt werden kann.

Kl. 28a. Nr. 195144 vom 4/9. 1906. [8/2. 1908].

Friedrich Heckmann, Berlin, u. **A. F. Diehl sen.**, München, *Verfahren zur Extraktion von staubförmigen Gerbmaterialien.* Die Extraktion der staubförmigen Gerbmaterialien geschieht auch bei diesem Verf. unter beständiger Bewegung sowohl des Extraktionsgutes, als auch der Auslaugefl.; dabei wird das Extraktionsgut innerhalb eines geschlossenen Behälters in an sich bekannter Weise mittels einer Schnecke vom Boden des Extraktionsgefäßes nach oben gehoben, über den Schneckenmantel wieder fallen gelassen und bei diesem Fallen durch Materialschneider zerteilt. Die Extraktionsfl. dagegen wird unter dem Siebboden des Extraktionsgefäßes abgesogen und von oben im Kreislauf wieder zugeführt.

Kl. 28a. Nr. 195245 vom 2/9. 1906. [21/2. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 7/9. 1905 gewährt.)

G. Ferd. Bögel, Altona-Ottensen, *Verfahren zur ununterbrochenen Extraktion von Gerbmaterialien.* Diese Extraktion erfolgt nach dem Diffusionsverf. unter Benutzung des Gegenstromprinzips in der Weise, daß man das Extraktionsgut der Auslaugefl. entgegenführt. Bei seiner Abwärtsbewegung muß es infolge des Auftriebes der aufsteigenden Auslaugefl. diese freischwebend durchziehen, infolgedessen eine gute Auslaugung stattfindet.

Kl. 28a. Nr. 195643 vom 17/8. 1904. [22/2. 1908].

Wilh. Heinr. Philippi, Bürgel-Offenbach a. M., *Verwendung von Sulfitcellulose-ablauge zum Gerben.* Dieses *Gerbverfahren* beruht auf der Beobachtung, daß die bereits früher zwecks Gewinnung von Klebstoff mit *Soda behandelte Sulfitcellulose-ablauge* auch ein ausgezeichnetes Gerbmittel ist, daß noch durch Zusatz von *Alaun* verbessert werden kann.

Kl. 30h. Nr. 194940 vom 5/7. 1906. [3/2. 1908].

Ernst Laves, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates.* Ein zur Herst. neutraler, haltbarer *Eisenalbuminatlösungen* geeignetes, in W. und A. ll. Eisenpräparat wird erhalten, wenn man dem Eisenalbuminat in trockenem oder feuchtem Zustande neutrale *Salze der Pyrophosphorsäure* (*pyrophosphorsaures Natrium*) zusetzt.

Kl. 30h. Nr. 195120 vom 5/7. 1906. [7/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173013 vom 4/11. 1904; vgl. C. **1906**. II. 735.)

Ernst Laves, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man dem *Eisenalbuminat* in trockenem oder feuchtem Zustande neben *Eisenoxydsaccharat* oder Eisenhydroxyd u. Zucker noch *Salze* (*Natriumsalze*) *der Glycerinphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure* zusetzt. Hierdurch wird das Präparat bei geringerem Bedarf an Natronlauge haltbarer und wasserlöslich.

Kl. 30h. Nr. 196060 vom 28/8. 1907. [4/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 187687 vom 27/11. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1817.)

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von haltbaren, wässrigen Quecksilbereiweißlösungen.* Zur Herst. dieser Quecksilbereiweißlsgg., die das

Quecksilber in einer durch die üblichen Reagenzien, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium od. dgl. nicht fällbaren Form enthalten, vereinigt man nun die nach dem Hauptpat. erhältlichen komplexen Quecksilberdoppelsalzlsgg. mit Lsgg. von *wasserlöslichen Eiweißstoffen*, wie *Albumosen*, *Caseinnatrium* oder *Alkalialbuminat* in solchen Mengen, daß auf Zusatz der genannten Reagenzien unl. Quecksilberverbb. nicht mehr gefällt werden.

Kl. 39b. Nr. 195230 vom 2/2. 1906. [8/2. 1908].

Bernhard Grätz, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk, reiner Guttapercha und dergleichen aus roher Handelsware.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß die Ware, besonders auch solche, die wegen starken Harzgehaltes oder aus anderen Gründen bisher nicht durch Waschen gereinigt werden konnte, entweder direkt oder nach der üblichen Vorreinigung, im Bedarfsfalle auch nach gehöriger Zerkleinerung, mit *Anilin* (einem nicht feuergefährlichen Mittel) oder seinen durch den *Alkylrest substituierten Derivaten* in der Wärme bei einer Temperatur unterhalb des F. des Gummis behandelt und der lösliche Teil mit dem Lösemittel von dem unl. Teile getrennt wird. Der letztere besteht aus reinem Kautschuk, während in der Lsg. die harzigen, öligen und wachsartigen Bestandteile der Rohware sich finden und — enthielt letztere Gutta — auch diese darin enthalten ist. Die Gutta scheidet man aus der Lsg. durch Abkühlen oder durch ein Fällmittel (W., Alkohole, Aceton) ab und die Harze trennt man vom Anilin durch Dest. mittels Wasserdampf oder dergleichen. Zum Zwecke der Tiefhaltung der Temperatur können dem Anilin niedrig sd., Gummi nicht lösende Mittel (W., Aceton, Alkohole), die fällend auf *Gummi*, bezw. *Gutta* oder *Balata* einwirken, zugesetzt werden.

Kl. 39b. Nr. 195417 vom 2/12. 1906. [14/2. 1908].

Georg Wunderlich, Leipzig-Reudnitz, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen.* Ein dem Rohgummi fast gleichwertiges Prod. wird aus Kautschukabfall dadurch erhalten, daß man letzteren mit durch Einkochen *verdickten*, *trocknenden Ölen*, wie *Leinöl*, *Ricinusöl* oder dergleichen (*Firnissen*) im Dampf- oder Wasserbade im geschlossenen Behälter unter einem Druck von etwa 4 Atm. erhitzt, wobei dem Altgummi der freie Schwefel entzogen wird; der mit diesem angereicherte Firnis wird vom Kautschuk durch Waschen oder auf andere Weise getrennt.

Kl. 40a. Nr. 194964 vom 15/11. 1906. [3/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193456 vom 15/5. 1906; vgl. S. 1121.)

Harcourt Tasker Simpson, Bilbao, Spanien, u. **Augustin Emilio Bourcoud**, Gijon, Spanien, *Verfahren und Einrichtung zur Erschmelzung von Metallen durch Reduktion von Erzen mittels erhitzter reduzierender Gase im ständigen Kreislauf.* Das Verf. des Hauptpatentes wird nun dahin abgeändert, daß durch Einschaltung einer Verb. mit Regelungsvorrichtung an einer passenden Stelle der Gasleitung der metallurgische Vorgang im Reduktionsofen u. der chemische Vorgang im Regenerationsofen entweder wie nach dem Hauptpat. beide zusammen in einem einzigen geschlossenen Kreislauf vor sich gehen können, oder der Regenerationsvorgang für sich allein im geschlossenen getrennten Kreislauf stattfinden kann, oder beide zusammen in der Weise verlaufen, daß nach Erfordernis jedes gewünschte Verhältnis zwischen ihnen obwaltet.

Kl. 40a. Nr. 195792 vom 24/12. 1905. [22/2. 1908].

W. Richter, Emmerich a. Rh., *Verfahren zum Entkupfern von Kupfer-Zinn-Antimon-Bleilegierungen.* Zwecks Entkupferung solcher Legierungen werden die-

selben oxydiert und mit *Essigsäure* behandelt; hierbei geht alles Kupfer u. Blei in Lsg., diese wird unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, wobei die Essigsäuredämpfe durch Verdichtung wieder gewonnen werden. Die erhaltene Kupfersulfatlsg. läßt man krystallisieren oder fällt das Kupfer durch Eisen aus; das beim Zusatz der Schwefelsäure gefällte Bleisulfat wird im Flammofen auf Metall verarbeitet und ebenso die bei der Essigsäurebehandlung der oxydierten Legierung zurückgebliebenen Oxyde von Antimon und Zinn.

Kl. 40a. Nr. 195793 vom 11/5. 1906. [24/2. 1908].

Antoine Henri Imbert, Grand-Montrouge (Seine, Frankr.), *Verfahren zur Gewinnung von Zink, Blei u. dgl. aus ihren Schwefelerzen durch Fällen mit Eisen, Kupfer u. dgl.* Es ist bekannt, Zink, Blei u. dgl. aus ihren Schwefelerzen durch Erhitzen mit einem sogenannten Niederschlagsmetall, wie Eisen, Kupfer u. dgl., welche den Schwefel aufnehmen, im metallischen Zustande zu gewinnen. Dieses Verf. wird nun dahin verbessert, daß das zu entschwefelnde Zink-, Bleierz u. dgl. in einer Schlacke, welche durch Zusammenschmelzen von alkal. Erden (Kalk, gebranntem Dolomit etc.) und einem oder mehreren Metalloxyden (z. B. Eisen- und Manganoxyden) erhalten wird, gelöst und dann erst das Fällungsmetall im geschmolzenen Zustand zugegeben wird. Hierdurch wird eine bessere Berührung des Schwefelmetalls mit dem Fällmetall und damit eine bessere Ausbeute erzielt. Zink destilliert ab, Blei bleibt auf dem Boden der Schmelzretorte zurück u. legiert sich mit dem etwa vorhandenen Gold u. Silber. *Kupferhaltige Blenden* werden zweckmäßig mit Kupfer als Niederschlagsmetall verhüttet. In diesem Falle vermischt sich das als Rückstand verbleibende Schwefelkupfer mit dem natürlichen Kupfererz, und beide zusammen werden hernach durch Bessemern auf reines Kupfer verarbeitet.

Kl. 40a. Nr. 196065 vom 4/1. 1906. [3/3. 1908].

Benno Oettinger, Berlin, *Verfahren zur Ausscheidung von zur Wiederoxydation bestimmten Metalldämpfen aus Erzen oder Hüttenerzeugnissen.* Die möglichst weit zerkleinerten Erze werden mit Kohle innig vermischt und unter Zugabe geeigneter Bindemittel, wie Kalk, Zement, zerkleinertes Steinkohlenpech, u. schlackebildender Zuschläge, wie Kalk, Sand o. dgl. brikettiert, worauf das brikettierte Gemenge stetig in einen Ofen eingespeist wird, in welchem durch einen kräftigen Luftstrom der im Gemenge enthaltende Kohlenstoff zum Verbrennen gelangt, infolgedessen die flüchtigen Metalle erst reduziert und dann als Metalldampf in dem überschüssigen Sauerstoff des Luftstromes in den oberen Partien des Ofens zu Oxyden verbrannt werden, welche mit den Ofengasen stetig aus dem Ofen herausziehen. Die nicht flüchtigen Reste der Beschickung schmelzen zusammen und können in fl. Zustand aus dem unteren Teil des Ofens gleichfalls stetig entfernt werden; auch Metalle, welche durch Kohle reduziert werden, aber sich bei Überschuß von Sauerstoff nicht verflüchtigen, gehen mit in diese Schlacke und können aus dieser durch Absetzen in einer Vorlage in metallischem Zustande oder in Form von Stein ausgeschieden werden. In der Beschickung muß die Menge der zugesetzten Kohle so groß sein, daß die bei ihrer Verbrennung entstehende Wärme nicht nur für die Reduktion u. Verdampfung des Metalls, sondern auch zum Schmelzen der Schlacke ausreicht.

Kl. 40a. Nr. 196215 vom 7/2. 1906. [7/3. 1908].

Adolphe Seigle, Lyon, *Verfahren zum Auslaugen von Kupfer, Nickel, Silber, Gold oder Platin aus deren Erzen durch Bildung des Lösemittels (Salzsäure, Chlor, Cyankalium) während der Behandlung des Erzes.* Man hat schon vorgeschlagen, das Lösungsmittel für die genannten Metalle, die dann in Form von wasserlöslichen

Chloriden, bezw. Cyaniden erhalten werden, erst während der Behandlung des Erzes durch chemische Umsetzung entstehen zu lassen; bei dem neuen Verf., bei welchem das Chlor oder das zur Lsg. zu verwendende Cyan ebenfalls erst während der Auslaugung entstehen, findet diese Umsetzung einerseits zwischen *Kiesel-* oder *Borsäure*, bezw. zwischen Silicaten oder Boraten, u. andererseits zwischen solchen, Chlor oder Cyan enthaltenden Stoffen statt, welche, wie die *Chloride* und die *Cyanide*, mit der Kiesel- oder Borsäure Verbb. eingehen und das Chlor oder das Cyan freigeben. Enthalten die zu behandelnden Erze genügende Mengen Kiesel- oder Borsäure, dann ist ein besonderer Zusatz dieser Stoffe nicht erforderlich, sonst wird es, bevor es der die Zers. fördernden Behandlung mit Dampf u. Druck (z. B. in einem Autoklaven) unterworfen wird, damit, z. B. mit Quarzsand versetzt. Enthält das Erz außer *Kupfer* u. *Nickel* — *Eisen* geht in unl. Silicat über — noch *Silber* u. *Gold* und, bezw. oder *Platin*, so laugt man nach dem beschriebenen Verf. erst Kupfer und Nickel und dann mittels einer Kochsalzlsg. auch das gebildete Chlorsilber aus der Reaktionsmasse aus, worauf man den Rückstand nochmals unter Verwendung der Chloride, denen man nun aber *Nitrate*, z. B. *Natriumnitrat* zusetzt, der beschriebenen Auslaugung unterwirft. Die nunmehr neben *Salzsäure* entstehende *Salpetersäure* löst im Verein mit dieser nun auch Gold und Platin.

Kl. 40c. Nr. 195033 vom 30/8. 1906. [6/2. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Zink in kompakter Form durch Elektrolyse von Zinksulfatlösungen ohne Anwendung eines Diaphragmas.* Die *Zinkelektrolyse* ohne Diaphragma wird nunmehr unter Benutzung von *Anoden aus dichtem, massivem Bleisuperoxyd* entweder in Form kompakter Stücke ohne Metallunterlage oder mit einer Unterlage aus einem unangreifbaren Nichtleiter zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit des Superoxyds unter Gewinnung absolut bleifreien Zinks ausgeführt.

Kl. 45e. Nr. 192765 vom 11/1. 1906. [15/2. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Aufhebung der Keimfähigkeit von Getreide- oder anderen Samenkörnern.* Um bei der bekannten *Keimabtötung* durch Einwirkung von Hitze diese nur möglichst kurze Zeit, während welcher Eiweiß u. Stärke noch nicht in unerwünschter Weise verändert werden, währen lassen zu können und dennoch eine sichere Keimabtötung zu bewirken, werden nunmehr die Getreide- oder anderen Samenkörner, um ihre Verwendung als *Saatgut* (*Saatgerste*) auszuschließen, vor oder während der Einw. von Wärme mit *Ozon* behandelt, wodurch es noch ferner möglich wird, auch den Wärmegrad noch bedeutend herabzusetzen. Eine Behandlung der Körner mit k. oder w. Ozonwasser kommt dieser Behandlung mit Luft- oder Sauerstoffozon nicht gleich, da jene die Beschaffenheit der Körner ändert u. außerdem einen Trockenprozeß erfordert.

Kl. 47g. Nr. 195860 vom 22/2. 1907. [29/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194642 vom 7/2. 1907; vgl. S. 1123.)

A. Loibel, Dodendorf b. Magdeburg, *Hahn aus Glas, Ton o. dgl.* Für große Ausführungsformen kann nun der *Hahn mit Kükendichtung* gem. dem Hauptpat. derart abgeändert werden, daß man zwischen dem das Küken in seinem Sitz ziehenden Ring und dem Ansatz am Küken eine zwei- oder mehrteilige Muffe anordnet, deren die Unterlagsscheibe berührende Fläche kegelförmig ausgebildet ist, und deren Teile durch den Ring zusammengepreßt werden. Die erforderliche Spannung kann man dabei entweder in der schon im Hauptpat. beschriebenen Weise hervorbringen, indem man einen Ring eines elastischen Materials verwendet; wo dies nicht angängig ist, kann man auch einen einfachen Metallring oder dgl. ver-

wenden, welcher durch seine Lagenänderung, beispielsweise Verschiebung auf einem kegelförmigen Gewinde, die Spannung in der M. hervorruft.

Kl. 48a. Nr. 195255 vom 28/11. 1906. [11/2. 1908].

Harry Schmidt, Köln, *Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung galvanischer Metallniederschläge unter zeitweisen Änderungen der Stromdichte.* Zur elektrolytischen Herst. leicht zerreiblicher, dichter *Metallfitterchen* (galvanischer Metallniederschläge) mittels zeitweiser Änderung der Stromdichten wird nun in der Weise verfahren, daß diese Änderungen in derart relativ abgegrenzten Zeiträumen erfolgen, daß eine Aufeinanderlagerung von kompakten Metallniederschlägen entsteht, die durch möglichst dünne Trennschichten aus amorphem, lockerem oder sprödem oder einem anderen bei höheren Spannungen abgeschiedenen Metall oder aus Metallverbindungen getrennt und so am festen Verwachsen miteinander verhindert sind.

Kl. 53i. Nr. 195646 vom 7/11. 1905. [20/2. 1908].

Karl Schwickerath, Bonn, *Verfahren zur Abscheidung von Manganverbindungen aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Permanganat behandelten Proteosenlösung.* Man hat bereits *Fischextrakte* zur Beseitigung der in ihnen enthaltenen übelriechenden und unangenehm schmeckenden Verunreinigungen mit Permanganat behandelt. Um eine Abscheidung des gesamten Mangans aus der Proteosenlsg. zu sichern, muß letztere entweder neutral oder höchstens schwach alkalisch sein, da sich bei zu großer Alkalinität l. Manganverbb. bilden, die sich nicht abscheiden lassen, sondern im Endprodukt verbleiben. Zur Abscheidung des Mangans muß sodann eine solche mit Permanganat behandelte Proteosenlsg. auf etwa 70—80° so lange erhitzt werden, bis eine vollständige Ausscheidung der Manganverbb. in Form eines kompakten Nd. erfolgt ist.

Kl. 78c. Nr. 195231 vom 13/2. 1904. [12/2. 1908].

Dynamit Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren zur Nitrierung von Glycerin.* Das neue *Glycerinnitrierverfahren* besteht darin, daß man an Stelle frischer Nitriersäure, die bei einer früheren Nitrierung von Glycerin erhaltene Abfallsäure, nachdem diese auf die ursprüngliche Zus. der Nitriersäure aufgefrischt ist, verwendet. Überraschend ist dabei nicht nur, daß man mit einer solchen *aufgefrischten Nitriersäure* höhere Ausbeuten erhält, sondern, daß man bei Erzielung einer solchen Ausbeute auch noch viel geringere Konzentrationsgrade der Nitriersäure anwenden kann, d. h. daß diese beträchtliche Erhöhung der Ausbeute an Nitroglycerin in umso stärkerer Masse hervortritt, je verdünnter die Nitriersäure zur Anwendung kommt, und daß außerdem ein ruhigerer und gefahrloserer Verlauf der Nitrierung erzielt wird.

Kl. 78c. Nr. 195486 vom 4/1. 1907. [17/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175399 vom 12/12. 1903; vgl. C. **1906**. II. 1702.)

Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Gewehr- u. Geschützpulver aus Nitrocellulose und Nitroglycerin.* Das Verf. des Hauptpatentes, wonach das Mündungsfeuer dieser Pulverarten durch einen Zusatz von indifferenten Stoffen (Vaselin) u. Alkalicarbonat vermieden wird, wird nun dahin abgeändert, daß an Stelle der genannten Stoffe geringe Mengen *Seifen* (Fett- oder Harzseifen) zugesetzt werden. Außer dem genannten Zweck wird noch eine größere *Lagerbeständigkeit* und *Leistungsfähigkeit* erreicht, und die gefährlichen *Nachflammer* (meist unmittelbar nach dem Öffnen des Verschlusses stichflammenartig aus dem Ladeloch tretende brennende Gase) namentlich bei Steilfeuergeschützen werden vermieden.

Schluß der Redaktion: den 9. März 1908.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

12. März 1908.

12o. B. 47101. **Chloracylaminoanthrachinon**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/7. 1907.

12p. Sch. 27177. **1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon**, Verfahren zur Darstellung von —. Emil Scheitlin, Altstetten b. Zürich. 18/2. 1907.

21b. R. 28001. **Bleisammler**, Verfahren zur Herstellung wirksamer Masse für elektrische — unter Verwendung von auf elektrolytischem Wege in Gestalt feiner Blättchen gewonnenem Material. Albert Ricks, Gr.-Lichterfelde. 5/7. 1906.

22f. W. 26975. **Russ**, Verfahren zur Herstellung von —. Gottfried Wegelin, Kalscheuren b. Cöln. 8/1. 1907.

23a. W. 22441. **Fette und Öle**, Vorrichtung zum Ausschmelzen von — aus Abfallstoffen. Charles Storey Wheelwright, Bristol, u. John Thomas Fiske jr., Barrillville, V. St. A. 30/6. 1904.

23a. P. 16461. **Gerben**, Verfahren des — mit einem Extrakt aus Torf. E. E. M. Payne, Aylesbury, W. H. Staynes, J. H. Smith u. W. H. Sturges, Leicester, Engl. 21/9. 1904.

39b. St. 12578. **Kautschuk**, Verfahren zur Herstellung eines als Füllmittel für — und für ähnliche Verwendungszwecke geeigneten festen Körpers und eines in der Hitze nicht gelatinierenden Öles aus chinesischem Holzöl. Dr. Fritz Steinitzer, Arbon, Schweiz. 27/11. 1907.

40c. K. 33440. **Erze und Hüttenerzeugnisse**, Verfahren zur Behandlung von —, die flüchtige Metalle neben nicht flüchtigen enthalten, im elektrischen Ofen. Dr. Karl Kaiser, Berlin-Wilmersdorf. 12/12. 1906.

89k. St. 10384. **Stärke**, Verfahren zur Herstellung löslicher —. Stolle & Kopke, Rumburg, Böhmen. 7/7. 1906.

16. März 1908.

8m. K. 33976. **Acetylcellulose**, Verfahren zum Färben von —. Knoll & Co., Ludwighafen a. Rh. 18/2. 1907.

Klasse:

12i. S. 22415. **Wasserstoffsuperoxydlösung**, Apparat zur Herstellung luftfreien gepreßten Sauerstoffs aus einer —. Dr. Ernst Silberstein, Berlin und Drägerwerk, Heinr. und Bernh. Dräger, Lübeck. 7/8. 1906.

12i. St. 12107. **Natriumperborat**, Verfahren zur Herstellung von boraxhaltigem —. Stolle & Kopke, Rumburg, Böhmen. 13/5. 1907.

12o. F. 23336. **Antimon**, Verfahren zur Darstellung von Doppelsalzen des — mit alkalischen Erden. Dr. P. Fuchs, Iserlohn-Heide. 13/4. 1907.

12o. N. 8843. **Diformin (Ameisensäureglycerinester)**, Verfahren zur Darstellung von —. Nitritfabrik Akt.-Ges., Köpenick b. Berlin. 5/1. 1907.

12r. M. 33624. **Teeröle**, Verfahren zur Befreiung der — von Naphthalin; Zus. z. Anm. M. 25601. Ernst Mallmann, Nieder-Lahnstein a. R. 4/6. 1904.

18b. R. 23437. **Roheisen**, Verfahren der Vorbehandlung von in Stahl zu verwandelndem —. Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke G. m. b. H. u. Johannes Schoenawa, Völklingen a. d. Saar. 17/10. 1906.

30h. C. 13970. **Immunisierungs- und Heilmittel**, Verfahren zur Herstellung von — gegen Infektionskrankheiten. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) Berlin. 2/10. 1905.

30i. K. 32545. **Catgut**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Franz Kuhn, Cassel. 26/7. 1906.

30i. Sch. 27397. **Raumdesinfektion**, Verfahren zur — mittels gasförmigen, durch übermangansaure Salze oder andere Persalze entwickelten Formaldehyds. Dr. Hans Schneider, Hamburg. 18/8. 1907.

40c. N. 9045. **Zinn**, Verfahren zur Wiedergewinnung von — aus Abfällen von Bleizinnlegierungen, von mit Zinn plattierten Bleiwaren u. dgl. Albert Nodon, Bordeaux, Frankr. 25/4. 1907.

42l. W. 27433. **Gas**, Registriervorrichtung zur Ermittlung des Prozentsatzes eines bestimmten in einem Gasgemisch enthaltenen zu diesem Zweck ausgeschiedenen — mit Hilfe zweier von einer Verdrängerflüssigkeit getragener Schwimmer. Henry Joseph Westover, New York. 23/8. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1893.

= Preis 24 Mark. =

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeits-Methode

zur Behandlung

flüssiger und gasförmiger Massen im Grofsbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von

Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln.

Preis 3 Mark.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels dessen er vollständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um die in den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher chemischer wie physikalischer Effekte derart zu entwickeln, daß diese mit der denkbar größten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.

Nicht bloß die chemische Industrie wird hieraus zur Herstellung ihrer Fabrikate den größten Nutzen ziehen, auch vom sanitären Standpunkt wird die Broschüre freudigst zu begrüßen sein, indem der Verfasser mit richtigem Blick die Mängel erkannt und beseitigt hat, welche bisher einer zufriedenstellenden Reinigung der Fabrikwässer und der städtischen Abwässer (auch Bergwerks-Gewässer) anhafteten. Das Nähere besagt die Schrift, indem sie die Anwendungen der Methode durch zahlreiche Zeichnungen erläutert. Nur soviel sei hervorgehoben, daß Freysoldt obenan die Notwendigkeit stellt, daß die zweckdienlichste Behandlung der Wässer nur die sein kann, bei welcher zur Vermeidung des bisherigen Hauptübels »die Anstauung und Ansammlung großer Massen« wegfallen und daher die Reinigung der Abwässer ebenso schnell erfolgen muß, wie ihr Zufluß geschieht. Mit glücklichem Griff gibt dazu der Verfasser Vorschläge und Mittel, indem er die in den Wässern selbst vorhandenen Naturkräfte dienstbar macht.

Wie chemische Fabriken in der Anwendung der Freysoldt'schen Methode ein verbilligendes Mittel ihres Verfahrens zu begrüßen haben, so auch Salinen und Zuckerfabriken etc. ein billiges Eindunstungsmittel ihrer Soolen und Säfte — und die Städte? — sie werden (wie viele gewerbliche Anlagen) es dem Verfasser Dank wissen, daß er ihnen Bahnen zeigt, durch deren Verfolgung sie nicht mehr gezwungen sind, schädliche Stoffe in die Flüsse zu leiten und diese zu verseuchen — Stoffe, die wertvoll genug sind, daß ihre Gewinnung den Städten ebenso zu einer Einnahme-Quelle verhilft, wie ihre Ableitung bisher eine Ausgabe-Quelle war. — Die Aufsichtsbehörden werden eine Handhabe mehr empfangen, diese Verunreinigungen von öffentlichen Gewässern fern zu halten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Pa...

CHEMICAL LABORATORY,
APR 30 08

Nr. 13.
S. 1237—1352.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 1.
1. April.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Rebenstorff (H.), Grundbrettchen für Standzylinder 1237.

Rubricius (H.), Brennerstativ 1237.

Pfyl (B.) u. Linne (R.), Druckzylinder 1237.

Lentz (A.), Schüttelmaschine 1237.

Ubbelohde (L.), Druckmessung bei der Vakuumdest. 1237. 1238.

Reiff (H. J.), Druckmessung bei der Vakuumdest. 1238.

Hartmann, Druckmessung bei der Vakuumdest. 1238.

Fischer (F.), Filtriervorrichtung u. Schnellmensur 1238.

Wislicenus (H.), Filtrierapp. 1238.

Patterson (T. S.), Dampfdichtebestimmungsapp. 1239.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krische (P.), Die Elemente 1239.

Ramage (H.), Entwickl. und Umwandl. der Elemente 1240.

Larmor (J.), Physikalische Seite der Atomtheorie 1240.

Hinrichs (G. D.), Atomgewichte 1240.

Hantzsch (A.), Zustand von Stoffen in abs. Schwefelsäure 1240.

Walden (P.), Lösende Kraft u. Dielektrizitätskonstante 1242.

Bose (E.) u. Conrat (F.), Viscositätsanomalien beim Klärungspunkte krystallin. Fll. 1243.

Ludewig (P.), Elektrolyt. Stromunterbrecher 1243.

Kistiakowsky (Wl.), Messung von Elektrodenpotentialen 1244.

Schellhaas (H. W. H.), Anomale anodische Polarisation durch Salpetersäure 1244.

Schild (K.), Magnet. Eigenschaften elektrolyt. Eisenndd. 1244.

Bodenstein (M.) und Wolgast (K.), Reaktionsgeschwind. in strömenden Gasen 1245.

Bodenstein (M.) u. Dunant (G.), Dissoziation des $COCl_2$ 1246.

Dewar (J.) u. Jones (H. O.), Tiefe Temperaturen; Holzkohle bei Dampfdichtebestt.; Rotation organischer Substanzen 1246.
Ries (Ch.), Lichtempfindlichkeit des Selens 1247.
Pinnow (J.), Abschwächung mit Persulfat und nach Farmer 1248.
von Wesendonk (K.), Swanssches Spektrum 1248.
Julius (W. H.), Wellenlängen v. Emissions- u. Absorptionsspektren im Infraroten 1248.
Becquerel (H.), Spektren nichtdissoziierter Verbb. 1248.
Lohmann (W.), Zeemaneffekt der Heliumlinien 1248.
Dieterici (C.), Innere Verdampfungswärme 1249.
Stieglitz (J.), Katalyse von Iminoäthern 1249.
Spear (E. B.), Katalyt. Zers. von H_2O_2 unter hohen Sauerstoffdrucken 1250.

Anorganische Chemie.

Auger (V.), Verbb. des S mit Jodiden 1250.
Colefax (A.), Einw. von Kaliumsulfit auf Kaliumtetrathionat 1251.
Doumer (E.), Elektrolyse von HCl-Lsgg. 1251.
Leduc (A.), Atomgewichte des N, O u. C 1251.
Watts (W. M.), Heliumvakuumröhren 1251.
Colson (A.), Ursachen der allotropen Umwandl. des weißen P in Terpentinöllsg. 1251. — Grüne Sulfate des Chroms 1253.
Cohen (E.) u. Olie (J.), Amorphes Antimon 1252. — Amorphes Wismut 1252.
Godby (M. H.), Isomerie der Doppelsulfite von Na und K 1252.
Popovici (J.), Fluoride des Gadoliniums, Neodyms und Praseodyms 1252.
Ditz (H.), Direkte Metallabscheidung aus Eisenmono- u. -disulfid mittels Al-Pulver; Verb. $Al_2S_3 \cdot FeS$ 1253.
Pascal (P.), Komplexe Eisensalze 1254.
Cameron (F. K.) u. Robinson (W. O.), Ferrichloride 1254.
Malfitano (G.) u. Michel (L.), Hydrolyse des Ferrichlorids 1254.
Mathers (F. C.), Trennung von Eisen und Indium 1255.
Mathers (F. C.) u. Schluederberg (C. G.), Verbb. des Indiums 1255.
Sidgwick (N. V.) u. Tizard (H. Th.), Farbe von Cuprisalzen in Lsg. 1256.
Gutbier (A.), Birkenbach (L.) u. Büns (R.), Elektrolyse von Wismutsalzlösungen 1256.
Mie (G.), Optik kolloidaler Metallösungen 1257.
Shemtschushny (S.) u. Jefremow (N.), Phosphide des Mn 1257.
Shemtschushny (S.), Urasow (G.) und Rykowskow (A.), Legierungen von Mn mit Cu und Ni 1257.
Shemtschushny (S.), Schmelzen des KCl mit AgCl und Kaliumchromaten 1257.

Organische Chemie.

Krassuski (K.), Anlagerung von NH_3 an α-Oxyde von unsymmetr. Struktur 1257.
Windaus (A.), Cholesterin 1257.
Porges (O.) u. Neubauer (E.), Physikal.-chem. Unterss. über Lecithin u. Cholesterin 1258.
Dakin (H. D.), Methyl-n-nonylketon, Methyl-n-heptylketon, Methyl-n-amylketon 1259. — Oxydation der Ammoniumsalze der gesätt. Fettsäuren durch H_2O_2 1259. — Verwendung von p-Nitrophenylhydrazin zur Erkennung aliphatischer Aldehyde und Ketone. 1259.
Staudinger (H.) u. Klever (H. W.), Keten 1260.
Sudborough (J. J.) u. Gittins (J. M.), Esterifizierungskonstanten normaler Fettsäuren 1260.
Phelps (I. K. u. M. A.), Darst. von Acetamid durch Einw. von NH_3 auf Essigsäureäthylester 1261.
Molinari (E.), Einw. des Ozons auf dreifache Bindungen 1261.
Rosenthaler (L.) u. Siebeck (A.), Organische Eisensalze 1261.
Bülow (C.), Bisacetessigestermalonyldihydrazon 1262.
Zeltner (J.), Einw. von Mg auf Bromfettsäureester; β-Ketosäureester 1262.
Kiliani (H.), Digitoxonsäure 1263.
Fouard (E.), Kolloidale Eigenschaften der Stärke 1264.
Maquenne (L.), Reine Stärke 1264.
Schwalbe (C. G.), Hydro- und Hydratcellulosen 1264.
Ullmann (F.) u. Fukui (M.), o-Amino-p-oxydiphenylamin 1264.
Herzog (J.) u. Hâncu (V.), Diphenylierte Säureamide aus Diphenylharnstoff und Säuren 1265. — Best. der Phenolhydroxylgruppen 1265.
Marsden (H.) Kipping (F. St.), Sulfonierung von Benzyläthylpropylsilicyloxyd und Benzyläthyldipropylsilicium 1266.
Hinsberg (O.), Isomerie bei Disulfiden 1267.
Anselmino (O.), Reduktion Schiffscher Basen 1268.
Heller (G.) u. Nötzel (O.), Anthranil 1268.
Heller (G.), Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung 1269.
Tutin (F.), Umbellulon 1270.
Forster (M. O.) u. Holmes (H.), Einw. von Diazomethan auf Isonitrosocampher 1270.
Bouveault (L.) u. Blanc (G.), Camphenilon 1271.
Kuntze (M.), Äther. Öl von Cardamine amara L. 1272. — Äther. Öle von Brassica rapa var. rapifera Metzger 1272.
Leuchtenberger (C.), Harz von Pinus Jeffreyi Murr 1272.
Tollens (B.), Gummi der Myrrhe 1272.
Noelting (E.) u. Philipp (K.), Triphenylmethanfarbbasen 1272.
Moore (Ch. W.) u. Thorpe (J. F.), Über Derivaten des Hydrindens aus o-Phenylendiacetonitril 1274.
Rosenthaler (L.), Amygdalin 1276.

Tswett (M.), Pigment des herbstlich vergilbten Laubes 1276.
Willstätter (R.) u. Benz (M.), Krystallisiertes Chlorophyll 1277.
Capelle (G.), Wirkung von S auf Kohlenwasserstoffe 1279. — Dibromthiophthen 1279.
Wolff (L.) u. Schreiner (W.), Lactone der Pyrazolreihe 1279.
Jacobson (P.) u. Huber (L.), Indazolkörper aus o-methylierten Anilinbasen 1282.
Wolffenstein (R.) u. Wolff (A.), Pseudomorphosen organischer Persulfate 1284.
Emde (H.), Ephedrin und Pseudoephedrin 1284.
Grandmougin (E.) u. Bodmer (E.), Pruneanilid 1285.
Siegfried (M.) u. Neumann (C.), Bindung von CO_2 durch amphotere Aminokörper 1287.
Siegfried (M.) u. Liebermann (H.), Bindung von CO_2 durch amophotere Aminokörper 1288.
Tangl (F.). Caseine 1288.
des Bancels (J. L.), Modifikationen der Gelatine in Gegenw. von Elektrolyten und Nichtelektrolyten 1289.

Physiologische Chemie.

Gessard (C.) u. Wolff (J.), Antiserum für Amylase 1289.
Keller (O.), Alkaloide der Nigellaarten 1289.
Power (F. B.) u. Tutin (F.), Homoeriodictyol 1291.
Power (F. B.) u. Salway (A. H.), Unters. von Micromeria Chamissonis 1292.
Polowzow (W.), Reizerscheinungen der Pflanzen; Einw. von Gasen 1294.
Nicolas (G.), Intramol. Atmung von Pflanzenorganen mit lufthaltigen Gefäßen 1294.
Dubois (R.), Einfluß des Sonnenlichtes auf die Entw. und Anordnung gasförmiger, in Meerwasser gelöster Moleküle 1294.
Czubalski (F.), Einfl. des Darmextraktes auf die Blutgerinnbarkeit 1294.
Rona (P.) u. Michaelis (L.), Blutzucker 1295.
Freund (E.), Albumosengehalt des Blutes 1295.
Abderhalden (E.), Albumosengehalt des Blutes und Plasmas 1296.
Scaffidi (V.), Verteilung des Eisens in der Leber 1296.
Wakeman (A. J.), Best. von Arginin, Lysin und Hystidin in den hydrolyt. Spaltungsprodd. tierischer Gewebe 1296.
Herter (C. A.), Beziehungen von nitrifizierenden Bakterien zu der Uroroseinreaktion 1297.
Jacoby (M.), Fermente und Antifermente 1297.
Abderhalden (E.) u. Koelker (A. H.), Fermentative Polypeptidspaltung 1297.
Amberg (S.) u. Loevenhart (A. S.), Einfluß von Fluoriden auf die Wirkung der Lipase; Nachweis von Fluoriden in Nahrungsmitteln 1298.
Bierry (H.), Wirkung der Amylase des Pankreassaftes; seine Aktivierung durch den Magensaft 1298.
Raubitschek (H.) u. Russ (V.), Bakterizide Eigenschaften des Pyocyanase 1298.
Sachs (H.), „Inaktivierung" von Lipoiden in eiweißhaltigen Lösungen 1299.
von Tappeiner (H.), Sensibilisierende Wirkung fluorescierender Stoffe auf Hefe und Hefepreßsaft 1299.
Jamada (K.) u. Jodlbauer (A.), Wirkung des Lichts auf Peroxydase; ihre Sensibilisierung durch fluorescierende Stoffe 1299.
Zeller (M.) u. Jodlbauer (A.), Sensibilisierung der Katalase 1300.
Kyes (P.), Lecithidbildung 1300.
Calmette (A.) u. Massol (L.), Cobragift und sein Antitoxin 1300.
Tangl (F.), Beteiligung der Eischale am Stoffwechsel des Eiinhaltes während der Bebrütung 1301.
Tangl (F.) u. v. Mituch (A.), Entwicklungsarbeit und Stoffumsatz im bebrüteten Hühnerei 1301.
Delage (Y.), Parthenogenese 1301. — Isotonische und isosmotische Lösungen 1301.
Aron (H.) u. Sebauer (R.), Bedeut. der Kalksalze f. d. wachsenden Organismus 1302.
Benedict (F. G.) u. Diefendorf (A. R.), Harn einer hungernden Frau 1302.
Benedict (F. G.) u. Myers (V. C.), Ausscheidung von Kreatinin bei einer Frau 1302. — Ausscheidung von Kreatin 1302.
Cohnheim (O.), Arbeit der Darmmuskeln 1303.
Hári (P.), Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes 1303.
Pólya (E.), Wirkung des Trypsins auf das lebende Pankreas 1303.
Zaitschek (A.), Energiegehalt im Harn 1304.
Underhill (F. P.) u. Kleiner (I. S.), Einfl. von Hydrazin auf den intermediären Stoffwechsel des Hundes 1304.
Richards (A. N.) u. Wallace (G. B.), Einfl. von KCN auf den Eiweißstoffwechsel 1304.
Hess (L.) u. Saxl (P.), Einfluß der Toxine auf den Eiweißabbau der Zelle 1305.
Wellmann (O.), Umsatz von Ca, Mg und P bei hungernden Tieren 1305.
Lesser (E. J.), Hungerstoffwechsel bei Regenwürmern 1305.
Lesser (E. J.) u. Taschenberg (E. W.), Fermente des Regenwurms 1306.
Henriques (V.), Eiweißsynthese im tierischen Organismus 1306.
Bogdanow (E. A.), Fettproduktion aus Eiweiß 1306.
Inouye (K.) u. Kondo (K.), Milchsäurebildung bei der Autolyse des Muskels 1307.
Meltzer (S. J.) u. Auer (J.), Beziehungen des Ca zu den Hemmungswirkungen des Mg bei Tieren 1307.
Sollmann (T.) u. Brown (E. D.), Pharmakol. Unters. über Th 1307.
Chace (A. F.) u. Gies (W. J.), Giftwirkung des Th 1308.
Fleig (C.), Abführende Wirkung des Phenolphthaleins und des Disodochinonphenolphthaleins 1308.

Grosser (P.), Verh. des Chinins im Organismus 1308.
Croftan (A. C.), Harnsäureumwandlung im Tier- und Menschenkörper 1308.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Franzen (H.) u. Braun (G.), Vergärung d. Ameisensäure durch Proteus vulgaris 1309.
Salkowski (E.), Zuckerbildung und andere Fermentationen in der Hefe 1309.
Javillier (M.), Aufnahme von Zink durch Sterigmatocytis nigra 1310.
Müller-Thurgau (H.), Bakterienblasen 1310.
Rothermundt (M.), Verhalten der Bakterien an der Oberfläche fließender Gewässer 1310.
Belonovsky (J.), Einfluß des Milchsäureferments auf die Flora von Mäuseexkrementen 1310.
Auclair (J.) u. Paris (L.), Protoplasma des Kochschen Bacillus 1311.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kobbe (F.), Kresolseife u. Sapo kalinus 1311.
Blasius (O.), Bakterizide Wirkungen des Hygienols 1311.
Kuntze (W.), Gew. keimarmer Milch 1311.
Fynn (E.), Entstehung von H_2S bei der Erhitzung der Milch 1312.
Strube (F.), Kakaobutter 1312.
Utz (F.), Säuregehalt des Bienenhonigs 1312.
Schwarz (F.), Mineralstoffgehalt des Honigs 1313.
Bonewitz (W.), Ananasfrüchte 1313.

Medizinische Chemie.

Mandel (A. R.), Xanthin als Ursache von Fieber und dessen Neutralisation durch Salicylate 1313.
Winkler (F.), Oxydasereaktion im gonorrhoischen Eiter 1314.
Exner (A.) u. Heyrovsky (H.), Pathogenese der Cholelithiasis 1314.

Pharmazeutische Chemie.

Horowitz (A.), Pyrenol 1314.
Zernik, Pyrenol 1314.
Heyl (G.), Quecksilbergehalt des Ungt. Hydrargyri ciner 1315.
Leuchtenberger (C.), Falsches Euphorbium 1315.

Agrikulturchemie.

Clark (L. L.), Gortner (R. A.) u. Vail (C. E.), Böden aus Saskatchewan 1316.
Cameron (F. K.) u. Patten (H. E.), Verteilung von gelösten Stoffen zwischen W. und Erdreich 1316.
Löhnis (F.) u. Sabaschnikoff (A.), Zers. von Kalkstickstoff u. Stickstoffkalk 1316.
Karpiński (A.) u. Niklewski (B.), Einfluß organischer Verbb. auf die Nitrifikation in unreinen Kulturen 1317.
Fest (F.), Nährstoffaufnahme und Trockensubstanzproduktion bei der Buschbohne 1317.
Kellner (O.), Nährwirkung der im Heu enthaltenen nichteiweißartigen Stickstoffverbb. 1318.
Sevenster (S. S.), Verzuckerte Stärke als Aufzuchtsfutter für Schweine 1318.
Armsby (H. P.) u. Fries (J. A.), Energie des Rotkleeheus 1318.
Eichloff, Fütterung der Milchkühe 1319.

Mineralogische und geologische Chemie.

Weber (J.), Polymorphe Körper 1319.
Beckenkamp (J.), Oxyde u. Sulfide 1319.
Gleditsch, Lithium in radioaktiven Mineralien 1319.
Brögger (W. C.), Blomstrandin und Priorit 1320.
Ford (W. E.), Stephanit 1320.
Cornu (F.), Paragenese der Minerale 1320.
Warren (C. H.), Hortonolith 1320.
Brauns (R.), Graphit und Molybdänglanz in Einschlüssen niederrheinischer Basalte 1321.
Derby (O. A.), Ursprungsgestein der Manganerzlager im Quelusdistrikt 1321.
Neuberg (C.), Bildung von optisch-aktiven Naphtha aus drehenden Fettsäuren 1321.
Künkler (A.) u. Schwedhelm (H.), Verh. der Fette und fetten Öle zu $CaCO_3$ 1322.
Gothan (W.), Entstehung des Gagats 1322.

Analytische Chemie.

Rosenthaler (L.), Entfärbende Wirkung der Kohle 1322.
Jakob (G.), Aufschließ- und Destillationsapp. für Stickstoffbestt. 1323. — Heizwertbest. von Kohle; Calorimetereichung 1324.
Steiger (G.), Calorimeter 1323.
Rösing (G.), App. zur Demonstration des Kondensationsvermögens des Bodens für Ammoniak 1323.
Dennstedt (M.), Vereinfachte Elementaranalyse 1323.
Kinder (H.), Corleis, Schulte (W.), Salomon, Glebsattel, Wolff (N.), Philipps u. Schüphaus, Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl 1325.
Hinrichsen (F. W.) u. Frank (M.), Phosphorbest. im Stahl 1327.
Reckleben (H.) u. Lockemann (G.), Reinigung des H von Arsen 1327.
Lockemann (G.), Nachweis geringer Mengen Arsenik 1328.
Drushel (W. A.), Volumetr. Best. von K als Kobaltinitrit 1328.
Podreschetnikow (E.), Volumetr. Best. des Natriummonosulfids 1329.
Repiton (F.), Titrimetr. Best. des Mg 1329.
Price (T. S.), Elektrolyt. Fällung von Zink mit bewegter Elektrode 1329.
Keen (W. H.), Volumetr. Best. von Zink 1330.
Fischer (A.), Schnellelektrolyt. Trennung von Nickel und Zink 1330.
Partheil (A.), Mennige 1331.
Golodetz (L.), Farbenreaktion für Formaldehyd und Benzoylperoxyd 1331.
Dennis (L. M.) u. Mc Carthy (E. S.), Best. von Benzol im Leuchtgase 1331.
Frank-Kamenetsky (A.), Stärkebest. in Getreidearten aus der Extraktausbeute; Stärkebest. im Mais 1332.
Matthes (H.) u. Hübner (O.), Zers. der Lecithinphosphorsäure bei der Aufbewahrung der Teigwaren 1333.

Matthes (H.), Puderkakao 1333.
Feder (E.), Erkennung von H_2O_2 in der Milch 1334.
Fritzsche (M.), Polenskesche Zahl holländischer Versandbutter 1334.
Hodgen (T. R.), Nachweis von Cocosnußfett in Butter 1334.
Relander (L. Kr.), Unterscheid. von Samen mit Präciptinreaktionen 1335.
Benedict (F. G.) u. Myers (V. C.), Best. von Kreatin und Kreatinin 1335.
Green (A. G.), Yeoman (A.), Jones (J. R.), Stephens (F. G. C.) u. Haley (G. A.), Unters. von Farbstoffen auf der pflanzlichen Faser 1335.
Thuau (U. J.), Gerbstoffanalyse 1335.
Focke (C.), Prüfung der Digitalisblätter 1335.
Fernau (A.), Eisenbest. in Extract. und Tinct. malat. ferri 1336.
Schwalbe (C. G.), Best. des Trockengehalts von Cellulosematerialien 1336.
Hinrichsen (F. W.) u. Kedesdy (E.), Haltbarkeit von Eisengallustinten 1336.
Bartsch (C.), Neutralisierte Pergamentpapiere 1337.
Lemaitre (H.), Nitroglycerin, Analyse der Rückstandssäuren 1337.
Tóth (J.), Best. der organischen flüchtigen Säuren des Tabaks 1337.

Technische Chemie.

Burcharts (H.), Belgische Zemente 1338.
Hinrichsen (F. W.), Einfluß von Koksasche auf den Rostangriff von Eisen 1338.
Heyn (E.) u. Bauer (O.), Metallographie des Roheisens 1338.
Thallner (O.), Stahlerzeugung und elektrisches Schmelzverf. 1339.
Cushman (A. S.), Korrosion von Stahl 1339.
Hoffmann (L.), Chines. Holzöl 1339.
Wuth (B.), Hydrosulfite.
von Kapff, Schädigung der Wolle durch das Färben 1339.
Minajew (W.), Mikroskop. Unters. von gefärbten Fasern des Glanzstoffs 1340.
Beltzer (F. J.-G.), Industrie der künstl. Seide 1340.
Dudley (Wm. L.), Einfl. des Kohlengases auf die Korrosion schmiedeeiserner Röhren 1340.

Patente.

Kittler (B.), Gas und Koks aus Torfbriketts 1340*.
Loring (F. H.), Gasförm. Bleich- und Sterilisiermittel durch Einw. eines elektr. Lichtbogens auf Luft 1340*.
Gorboff (A.) und Mitkevitch (V.), Ofen zur Erzeugung von Stickstoffoxyden aus Luft im elektr. Lichtbogen 1341*.
Borchers (W.) und Beck (E.), Darst. von Nitriden aus Metalloxyden oder Metallsalzen mit Hilfe von Luftstickstoff 1341*.
Wolffenstein (R.), Darst. von Perhydratbasen und ihren Salzen 1342*.
Arndts (J.), Haltbarmachung von H_2O_2-Lsgg. 1342*.
Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei, Ofen zum Verbrennen, bezw. Schmelzen von Schwefel etc. sich ähnlich verhaltendem Material 1343*.
Société anonyme métallurgique, Procédés de Laval, Darst. von S aus SO_2 mittels CO 1343*.
Naumann (E.), Herst. von Salmiak aus NaCl und $(NH_4)_2SO_4$ 1343*.
Müller (G.), Darst. von Cyaniden aus Nitraten oder Nitriten 1343*.
Saeger (G.), Verarbeitung von sulfathaltigen Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation auf Kaliumsulfat 1344*.
Basler Chemische Fabrik, Carbaminsäureester der Pyrogallol-1,3-dialkyläther 1344*. — Bromhaltige rote Küpenfarbstoffe 1348*.
Chemische Fabrik von Heyden, Fettsäureisobornylester aus Pinenhydrochlorid oder -bromid 1345*.
Krewel & Co., Kondensationsprodd. des Thymols etc. 1345*.
Kalle & Co., Darst. von o-Nitrobenzylalkohol und Anthranil 1345*. — Darst. von Anthranil 1346*.
Garin (V. J.) und David (F.), Unlöslichmachen der Farbstoffe in weinsteinhaltigen Rohstoffen 1346*.
Hoffmann-La Roche (F.) & Cie., Doppelsalze aus Kaffein und metaphosphorsauren Alkalien 1346*.
Ascoli (A.), Eisenreich. Nuclein aus Hefe 1347*.
Lilienfeld (L.), Darst. von Indoxyl etc. 1347*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. v. Succinylsalicylsäure etc. 1347*.
Klönne (A.), Entwässern von Teer 1348.
Glühlampenwerke Anker G. m. b. H., Graphitfäden f. elektrische Glühlampen 1348*.
Bastian (A.), Erz. von Acetylen aus Carbid und Soda 1349*.
Knoll & Co., Darst. haltbarer Cellulosederivate und deren Lösungen 1349*.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Fl. Gemische von Salicylglykolsäuremethyl- u. -äthylester 1349*. 1350*.
Sicco med.-chem. Institut Friedr. Gustav Sauer, Klare, haltbare, rot bleibende Hämoglobinpräparate 1350*.
Deutschmann (B. H.), Tierisches Heilserum 1350*.
Petersen (H.), Gefäßofen zum Rösten von Zinkblende etc. 1350*.
Liebig (M.), Verhüttung von Erzen 1351*.
Wittwe Eduard Blaß, Paula, geb. Austmann, Reduzieren von Zink aus gepulvertem Erz 1351*.
Chemisch-Elektrische Fabrik „Prometheus", Herst. von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid 1351*.
von Seemen (E.), Herst. keramischer Gegenstände aus künstl. krystallin. Verbb. 1352*.
Wendel (C.), Trocknen von Braunkohle 1352*.
Vogelsang (A.), Biolog. Reinigung von Abwässern mittels Oxydationskörpern 1352*.

Bibliographie 1352.

Namenregister.

Abderhalden, E. 1296. 1297.
Amberg, S. 1298.
Anselmino, O. 1268.
Armsby, H. P. 1318.
Arndts, J. 1342.
Aron, H. 1302.
Ascoli, A. 1347.
Auclair, J. 1311.
Auer, J. 1307.
Auger, V. 1250.
des Bancels, J. L. 1289.
Bartsch, C. 1337.
Basler Chem. Fabrik 1344. 1348.
Bastian, A. 1349.
Bauer, O. 1338.
Beck, E. 1341.
Beckenkamp, J. 1319.
Becquerel, H. 1248.
Belonovsky, J. 1310.
Beltzer, F. J.-G. 1340.
Benedict, F. G. 1302. 1335.
Bens, M. 1277.
Bierry, H. 1298.
Birkenbach, L. 1256.
Blanc, G. 1271.
Blasius, O. 1311.
Bodenstein, M. 1245. 1246.
Bodmer, E. 1285.
Bogdanow, E. A. 1306.
Bonewitz, W. 1313.
Borchers, W. 1341.
Bose, E. 1243.
Bouveault, L. 1271.
Braun, G. 1309.
Brauns, R. 1321.
Brögger, W. C. 1320.
Brown, E. D. 1307.
Bülow, C. 1262.
Bünz, R. 1256.
Burcharts, H. 1338.
Calmette, A. 1300.
Cameron, F. K. 1254. 1316.
Capelle, G. 1279.
Chace, A. F. 1308.
Chem.-Elektr. Fabrik „Prometheus" 1351.
Chemische Fabrik von Heyden 1345.
Clark, L. L. 1316.
Cohen, E. 1252.
Cohnheim, O. 1303.
Colefax, A. 1251.
Colson, A. 1251. 1253.
Conrat, F. 1243.
Corleis 1325.
Cornu, F. 1320.
Croftan, A. C. 1308.
Csókás, J. 1288.
Cushman, A. S. 1339.
Czubalski, F. 1294.
Dakin, H. D. 1258. 1259.
David, F. 1346.
Delage, Y. 1301.
Dennis, L. M. 1331.
Dennstedt, M. 1323.
Derby, O. A. 1321.
Deutschmann, R. H. 1350.
Dewar, J. 1246.
Diefendorf, A. R. 1302.
Dieterici, C. 1249.
Ditz, H. 1253.
Doumer, E. 1251.
Drushel, W. A. 1328.
Dubois, R. 1294.
Dudley, W. L. 1340.
Dunant, G. 1246.
Eichloff 1319.
Emde, H. 1284.
Exner, A. 1314.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1347.
Feder, E. 1334.
Fernau, A. 1336.
Fest, F. 1317.
Fischer, A. 1330.
Fischer, F. 1238.
Fleig, C. 1308.
Focke, C. 1335.
Ford, W. E. 1320.
Forster, M. O. 1270.
Fouard, E. 1264.
Frank 1338.
Frank, M. 1327.
Frank-Kamenetzky, A. 1332.
Franzen, H. 1309.
Freund, E. 1295.
Fries, J. A. 1318.
Fritzsche, M. 1334.
Fukui, M. 1264.
Fynn, E. 1312.
Garin, V. J. 1346.
Gesellschaft für chem. Industrie in Basel 1349. 1350.
Gessard, C. 1289.
Gies, W. J. 1308.
Gittins, J. M. 1260.
Glebsattel 1325.
Gleditsch 1319.
Glühlampenwerke Anker 1348.
Godby, M. H. 1252.
Golodetz, L. 1331.
Gorboff, A. 1341.
Gortner, R. A. 1316.
Gothan, W. 1322.
Grandmougin, E. 1285.
Green, A. G. 1335.
Grosser, P. 1308.
Gutbier, A. 1256.
Haley, G. A. 1335.
Hâncu, V. 1265.
Hantzsch, A. 1240.
Hári, P. 1303.
Hartmann 1238.
Heller, G. 1268. 1269.
Henriques, V. 1306.
Herter, C. A. 1297.
Herzog, J. 1265.
Hess, L. 1305.
Heyl, G. 1315.
Heyn, E. 1338.
Heyrovsky, H. 1314.
Hinrichs, G. D. 1240.
Hinrichsen, F. W. 1327. 1336. 1338.
Hinsberg, O. 1267.
Hoffmann, L. 1339.
Hoffmann-La Roche, F. & Cie. 1346.
Hodgson, T. R. 1334.
Holmes, H. 1270.
Horowitz, A. 1314.
Huber, L. 1282.
Hübner, O. 1333.
Inouye, K. 1307.
Jacobson, P. 1282.
Jacoby, M. 1297.
Jakob, G. 1323. 1324.
Jamada, K. 1299.
Javillier, M. 1310.
Jefremow, N. 1257.
Jodlbauer, A. 1299. 1300.
Jones, H. O. 1246.
Jones, J. R. 1335.
Julius, W. H. 1248.
Kalle & Co. 1345. 1346.
von Kapff 1339.
Karpiński, A. 1317.
Keen, W. H. 1330.
Kedesdy, E. 1336.
Keller, O. 1289.
Kellner, O. 1318.
Kiliani, H. 1263.
Kinder, H. 1325.
Kipping, F. St. 1266.
Kistiakowsky, W. 1244.
Kittler, B. 1340.
Kleiner, I. S. 1304.
Klever, H. W. 1260.
Klönne, A. 1348.
Knoll & Co. 1349.
Kobbe, F. 1311.
Koelker, A. H. 1297.
Kondo, K. 1307.
Krassuski, K. 1257.
Krewel & Co. 1345.
Krische, P. 1239.
Künkler, A. 1322.
Kuntze, M. 1272.
Kuntze, W. 1311.
Kurzmann, M. 1299.
Kyes, P. 1300.
Larmor, J. 1240.
Leduc, A. 1251.
Lemaitre, H. 1337.
Lentz, A. 1237.
Lesser, E. J. 1305. 1306.
Leuchtenberger, C. 1272. 1315.
Liebermann, H. 1288.
Liebig, M. 1350.
Lillenfeld, L. 1347.
Linne, B. 1237.
Locher, F. 1299.
Lockemann, G. 1327. 1328.
Löhnis, F. 1316.
Loevenhart, A. S. 1298.
Lohmann, W. 1248.
Loring, F. H. 1340.
Ludewig, P. 1243.
Mc Carthy, E. S. 1331.
Malfitano, G. 1254.
Mandel, A. R. 1313.
Maquenne, L. 1264.
Marsden, H. 1266.
Massol, L. 1300.
Mathers, F. C. 1255.
Matthes, H. 1333.
Meltzer, S. J. 1307.
Michaelis, L. 1295.
Michel, L. 1254.
Mie, G. 1257.
Minajew, W. 1340.
Mitkevitch, V. 1341.
von Mitnch, A. 1301.
Molinari, E. 1261.
Moore, Ch. W. 1274.
Müller, G. 1343.
Müller-Thurgau, H 1310.
Myers, V. C. 1302. 1335.
Naumann, E. 1343.
Neubauer, E. 1258.
Neuberg, C. 1321.
Neumann, C. 1287.
Nicolas, G. 1294.
Niklewski, B. 1317.
Noelting, E. 1272.
Nötzel, O. 1269.
Olie, J. 1252.
Paris, L. 1311.
Partheil, A. 1331.
Pascal, P. 1254.
Patten, H. E. 1316.
Patterson, T. S. 1239.
Petersen, H. 1350.
Pfyl, B. 1237.
Phelps, J. K. 1261.
Phelps, I. A. 1261.
Philipp, K. 1272.
Philippe 1325.
Pinnow, J. 1248.
Podreschetnikow, E. 1329.
Polowzow, W. 1294.
Pólya, E. 1303.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 13. 1. April.

Apparate.

H. Rebenstorff, *Grundbrettchen für Standzylinder.* Hohe Gefäße, deren Boden verbreitert ist, wie Standzylinder, Trockentürme etc., kann man dadurch vor dem Umgeworfenwerden sichern, daß man sie auf einem quadratischen Brettchen mittels Drahtschlingen um ihren Bodenwulst befestigt. Oben zeigt das Holzstück nur vier Bohrlöcher, durch welche Schlingen aus weichem Draht herausragen, die sich kreuzen. Die Unterseite des Brettes ist in der Mitte rechteckig vertieft, so daß die Enden der Drahtschlingen beim Hinstellen des Ganzen nicht die Tischplatte berühren. — Besonders eignet sich dieser App. für den *Gasmeßzylinder* mit im Bodentubus drehbarem Abflußrohr. Zu seiner früheren Beschreibung dieser Meßvorrichtung (Chem.-Ztg. **30**. 486; C. **1906**. II. 482) fügt Vf. noch hinzu, daß das Abflußrohr an den größeren Formen der Zylinder am besten zur größeren Hälfte aus etwas engerem Rohre hergestellt wird. Meßzylinder und Grundbrettchen sind zu beziehen von M. Kohl, Chemnitz, Dr. H. Göckel, Berlin NW., Gustav Müller, Ilmenau. (Chem.-Ztg. **32**. 177. 19/2. Dresden.) Heiduschka.

Hans Rubricius, *Neues Brennerstativ.* An einem Dreifußgestell, mit in der Mitte des Dreifußes eingesetztem, seitlichem Schlauchansatz, ist einerseits die Brennerröhre an einer in dem Dreifuß eingeschraubten kurzen Stange befestigt, andererseits ist in ein Fußende des Stativs die den Koch-, den Glühring und die Becherglasklammer tragende, 400 mm lange Stativstange eingeschraubt. Diesen App. liefert W. J. Rohrbecks Nachf., Wien I, Kärntnerstr. 59. (Chem.-Ztg. **32**. 177. 19/2.) Heiduschka.

B. Pfyl u. B. Linne, *Über einen neuen Drucksylinder.* Der schon nach Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel im C. **1905**. II. 989 beschriebene Drucksylinder (Autoklav) ist von M. Sendtner, München, Schillerstr. 22 zu beziehen. (Chem.-Ztg. **32**. 205. 26/2. Berlin.) Bloch.

A. Lentz, *Eine Schüttelmaschine.* Die von Sckworzow (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1947; C. **1907**. II. 2013) beschriebene Schüttelmaschine wird vom Vf. seit längerer Zeit fabriziert. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2173. 13/12. [28/11.] 1907. Berlin N.) Höhn.

L. Ubbelohde, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation*, mit einer Erwiderung an Hermann Reiff-Wetzlar. Der Mac Leodsche App. hat den Mangel, daß sich sein Inhalt nicht schnell genug mit dem des Destillationsapp. ausgleicht. Der Gesamtdruck von Gas und Dampf gleicht sich zwar rasch aus, nicht aber das sich ändernde Verhältnis beider Partialdrucke. Zur Beseitigung dieses Fehlers richtet Vf. seinen App. (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 754; C. **1906**. II. 191) so ein, daß man das Gas-Dampfgemisch mit der Pumpe durch den Mac Leod hindurchsaugen kann.

Aus der Erwiderung an REIFF (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1894; C. **1907**. II. 1885) ist bezüglich der „BOYLE-MARIOTTEschen Kontrolle" hervorzuheben, daß die Kompressionswärme stark verd. Gase minimal ist und vernachlässigt werden kann. Die durch Kondensation von Dämpfen frei werdende Wärme wird schnell abgeleitet. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2172—73. 13/12. [15/11.] 1907. Karlsruhe.) HÖHN.

Herm. J. Reiff, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.* (Vgl. vorst. Ref.) Polemik gegen UBBELOHDE bezüglich der Verwendbarkeit des Mac Leod etc. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 153—54. 24/1. 1908. [11/12. 1907.] Wetzlar.) HÖHN.

L. Ubbelohde, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.* (Vgl. die vorst. Reff.) Erwiderung an REIFF. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 154. 14/1. Karlsruhe. Techn. Hochsch.) HÖHN.

Hartmann, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.* (Vgl. die vorst. Reff.) Die Verss. des Vfs. mit einem Gemisch von Luft und Wasserdampf bei ca. 20 mm Druck bestätigen die Zweckmäßigkeit der UBBELOHDEschen Anordnung, bei der die Gase und Dämpfe zeitweilig durch den Mac Leod gesaugt werden. Die von REIFF verteidigte Druckmesserart wies falsche Angaben auf. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 439. 6/3. [30/1.].) HÖHN.

F. Fischer, *Filtriervorrichtung und Schnellumsetzer.* Die von SKINNER beschriebene (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 287; C. **1905**. I. 1185; Chem. Eng. **6**. 197) Filtriervorrichtung ist im Laboratorium des Vfs. schon seit 2 Jahren in Gebrauch, Vf. beansprucht daher die Priorität. — Ferner bemerkt Vf., daß in seinem Laboratorium ähnliche App., wie sie SCHUBERT (S. 321) angibt, seit ca. 3 Jahren gebraucht werden. Dieselben sind auf bestimmte Maße geeicht und oben mit einem Ventil versehen, um das Überlaufen zu verhindern (vgl. Fig. 30). Die App. haben sich vorzüglich bewährt. (Chem.-Ztg. **32**. 179. 19/2. [5/2.] Bruckhausen. Rhein. Gewerkschaft Deutscher Kaiser.) HEMDUSCHKA.

H. Wislicenus, *Filtrierapparat.* (Schematische Darst. des zusammengesetzten App. siehe Fig. 31.) Das *Filterelement* ist ein in der unteren geschlossenen Hälfte vielfach durchbohrtes Röhrchen aus Glas oder Porzellan (im letzteren Falle in der Oberfläche mit Längsrinnen, die die übereinanderstehenden Löcher verbinden). Der durchlochte, ev. auch gerieftе Teil des Röhrchens wird mit einem etwas breiteren angefeuchteten Streifen Filtrierpapier eng anliegend umwickelt. Dann werden Kautschukringe *K* bis nahe zu den Lochungen über die noch feuchten Papierränder zur Sicherung des dichten Abschlusses gewälzt. Je nach Art des Filtrierpapiers und der Anzahl der aufgerollten Schichten läßt sich die Filterwrkg. beliebig verstärken oder mindern. Am oberen offenen Ende wird das Rohr mittels doppelt durchbohrten Kautschukstopfens abgeschlossen, dessen Bohrungen ein Ansatzröhrchen *A* und ein Lufteinlaßröhrchen *E* tragen; letzteres wird durch Schlauchstücke und Quetsch- oder Glashahn während der Filtration geschlossen. Dieses Filterelement wird zum Saugfiltrieren in der Kälte einfach in ein enges Zylindergefäß *Z* eingehängt. Eine Vervielfältigung des Filterelements läßt sich durch Einsetzen eines kleinen in ein größeres leicht ausführen, wobei zwischen die beiden Papierfilter auch ein beliebiges Filtriermaterial (Kohlepulver etc.) eingeschaltet werden kann. In diesem Falle wird das äußere Rohr unten mit einer Einfüllöffnung versehen und zur Filtration mit einem zweiten Kautschukstopfen verschlossen.

Das Zylindergefäß wird aus einem in bekannter Weise angeschaltetem Vorrats-

gefäße *L* stets auf konstantes Niveau gefüllt erhalten. Soll bei verminderter Temperatur filtriert werden, so wird das Zylindergefäß in ein Kühlbad eingesetzt, für das Warmfiltrieren in ein Wasserbad. — Der von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin zu beziehende App. hat sich auch bei der Analyse schleimiger, kolloidaler Pflanzen- und Tiersäfte (z. B. bei *Pflanzenextraktanalysen*) bestens bewährt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 89—93. 15/2. Tharandt bei Dresden.) VOLLAND.

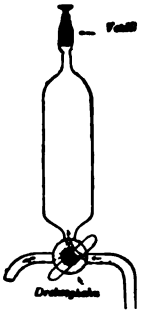


Fig. 30.

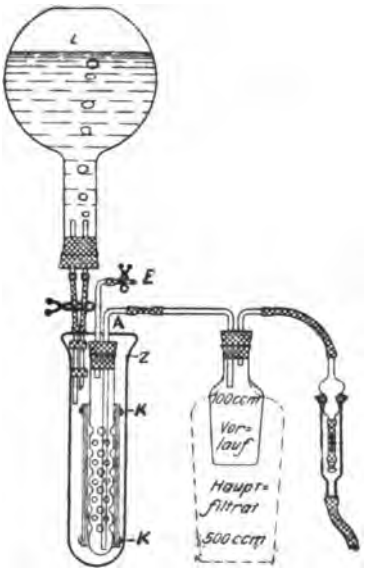


Fig. 31.

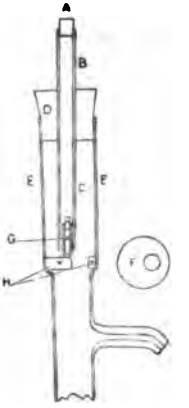


Fig. 32.

T. S. Patterson, *Eine einfache Modifikation von Viktor Meyers Dampfdichtebestimmungsapparat.* Die Fig. 32 zeigt den oberen Teil eines gewöhnlichen V. MEYERschen App. Man bohrt in eine ca. $^1/_8$ cm dicke Korkscheibe *F*, die genau in den erweiterten Teil *E* des Gefäßes paßt, ein kleines Loch von ca. $^1/_2$ cm Durchmesser u. setzt diese Scheibe fest bei *H* ein. Das offene Ende von *E* wird mit einem Gummistopfen *D* verschlossen, durch den man in schräger Richtung eine Glasröhre *B C* führt. Letztere wird gleichfalls mit einem kleinen Gummistopfen verschlossen. Hat man nun bei Ausführung einer Dampfdichtebest. den App. so lange erwärmt, bis keine Luftblasen mehr entweichen, so öffnet man den Stopfen *A*, bringt das kleine HOFMANNsche Röhrchen *G* mit der zu untersuchenden Substanz in die in der Figur ersichtliche Lage und verschließt die Röhre. Bringt man jetzt die untere Öffnung von *B C* durch einfache Handbewegung über die Durchlochung des Korkes *F*, so fällt das Röhrchen in den unteren Teil des App. Ein vorzeitiges Auslaufen des Röhrchens wird bei diesem Verf. vermieden. (Chem. News **97**. 73. 14/2. Glasgow. Univ.-Lab. f. organ. Chem.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Krische, *Die Elemente.* Zusammenfassende Schilderung über die Entwicklung des Begriffes Element. (Chem. Ztschr. **6**. 293—95. 15/10. 1907.) BLOCH.

Hugh Ramage, *Die Entwicklung und Umwandlung der Elemente.* Die Ansichten von A. C. u. A. E. JESSUP (S. 699) sind im wesentlichen schon früher vom Vf. ausgesprochen worden. (Proc. Royal Soc. London **70**. 1; C. **1902**. I. 1394. (Philos. Magazine [6] **15**. 396. März. [31/1.] CARROW HILL. Norwich.) SACKUR.

J. Larmor, *Die physikalische Seite der Atomtheorie.* Da physikalische Tatsachen den Äther als Träger der sogenannten Fernwirkungen fordern und der Äther auch in der Materie vorhanden sein muß, kann die Materie nicht kontinuierlich aufgebaut sein, sondern muß eine diskontinuierliche Struktur haben. Die Ansichten über den Zusammenhang zwischen dem *Äther und den Atomen* haben oft gewechselt; sie werden kurz skizziert. Seit FARADAY ist der unbestimmte mechanische Begriff Atom durch einen bestimmteren, elektrischen ersetzt worden, und die Entdeckungen der letzten Zeit haben, seit wir freie Elektronen kennen, unsere Anschauungen geklärt und erweitert. Ob die Elektronen als die alleinigen Uratome anzusehen sind, oder ob man daneben noch andere Uratome annehmen muß, ist noch unentschieden. NEWTONS mechanische Theorie ist nach wie vor die beste Grundlage für alle Spekulationen und weiteren Erklärungen.

Bei der Lehre vom Gleichgewicht und den Reaktionsgeschwindigkeiten spielt der Bau des Atoms nicht mit; die kinetische Gastheorie und die Elektronentheorie haben viel Gemeinsames. Die organische Strukturchemie läßt noch keine dynamische Behandlung zu. Doch scheint eine Strukturformel mehr zu sein als ein bloßes Symbol; die stereochemischen Formeln scheinen bis zu einem gewissen Grade wirklich die Lagerungsart der Atome darzustellen. (Chem. News **97**. 109—10. 6/3. [3/3.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

G. D. Hinrichs, *Die genauesten Atomgewichte von sechzehn chemischen Elementen.* Vf. berechnet nach seiner neuen Methode (Moniteur scient. [4] **21**. II. 733; C. **1907**. II. 1958) aus den in der Literatur gegebenen Versuchsdaten die At.-Geww. folgender Elemente: *Wismut*, *Blei*, *Quecksilber*, *Eisen*, *Tellur*, [N], *Kalium*, [Cl], *Brom*, *Jod*, *Mangan*, *Cadmium*, *Kobalt*, *Indium*, *Platin*, *Didym*, *Terbium*, *Radium*, und findet, daß auch bei diesen die Abweichungen der so berechneten Atomgewichte von runden (bezw. halben) Zahlen verschwindend gering und offenbar auf Experimentalfehler zurückzuführen sind. Die Wahrscheinlichkeit der Einheit des Stoffes ist nach Vf. dadurch weiter gestiegen (auf 10^{148}: 1 für 28 bisher geprüfte Elemente. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 155—72. März 1908. [22/10. 1907.].) GROSCHUFF.

A. Hantzsch, *Über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure.* Die Darst. von reinem Monohydrat, also von *absol. Schwefelsäure*, geschieht, indem man „analytisch reine", nahezu 100%ig. S., die einen kleinen Überschuß von SO_3 enthält, in einen Gefrierapp. bringt und tropfenweise W. zusetzt, bis das Schmelzpunktsmaximum erreicht ist. Reines Monohydrat schm. bei 10,46°; äußerst geringe Mengen von Anhydrid, und namentlich von W., erniedrigen diesen F. bedeutend. Die Schwefelsäure vom F.-Maximum ist auch zugleich diejenige, die das Leitfähigkeitsminimum zeigt. Die molekulare Schmelzwärme derselben beträgt nach unveröffentlichten direkten Bestst. KNIETSCHS w 22,82 cal. Nach den unten folgenden kryoskopischen Messungen an unverändert in H_2SO_4 l. Substanzen beträgt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung 70,02, woraus sich nach der VAN'T HOFFschen Formel w 22,94 in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert berechnet.

I. Kryoskopische Messungen werden in einem eigens konstruierten App. unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit vorgenommen. Von anorganischen Stoffen sind sehr viele, namentlich starke Sauerstoffsäuren, Säureanhydride, von or-

ganischen Stoffen namentlich die Paraffine und ihre Halogenderivate, sowie alle Benzolkohlenwasserstoffe nebst ihren Halogenderivaten als solche in k. H_2SO_4 unl. Von den l. Stoffen werden anscheinend unverändert, nämlich mit n. Mol.-Gew. gel., die folgenden: *Tellur*, l. mit tiefroter Farbe, Gefrierpunktsdepression n., aber wahrscheinlich doch als Tellurschwefelsäure, $Te(H_2SO_4)_n$, gelöst. — *Selendioxyd*, ll., Depression normal. — Ferner sind noch undissoziiert, mit n. Mol.-Gew. l.: *Trinitrobenzol*, *Trinitrotoluol*, *Dinitromethan*, *Dinitromesitylen*, *Trinitrophenol*, *Trichloressigsäure*, *Oxalsäure*, *Phthalsäureanhydrid* u. *Dimethylsulfat*. Wahrscheinlich sind aber alle diese Stoffe doch nicht ganz unverändert, sondern in Form lockerer Molekularverbb. in der H_2SO_4 gel. — *Pyroschwefelsäure* gibt in H_2SO_4 gleichfalls ein fast n. Mol.-Gew., ist also auch monomolekular gel. — Für die folgenden Stoffe berechnet sich aus der Gefrierpunktsdepression ein geringeres als das n. Mol.-Gew.: *Wasser* (*Gefrierpunkte kons. Schwefelsäuren*) gibt in einem Konzentrationsbereich von 0,03—0,19% Depressionen, die konstant einem Mol.-Gew. von ca. 11, also etwa $^1/_2$ des berechneten, entsprechen. Ganz ähnlich verhalten sich die folgenden Stoffe: *Natriumdisulfat*, *Kaliumdisulfat*, *Ammoniumdisulfat*, *saures Diazoniumsulfat*, $C_6H_5N_2SO_4H$. Gleichfalls unabhängig von der Konzentration ein Mol.-Gew. von etwa $^1/_2$ des berechneten ergeben: *Tribromanilin*, *Benzamid*, *Cyanursäure-N-trimethylester*, *Cyanursäure-N-triphenylester*, *Cyanursäure*, *Dimethylpyron*, *Methylalkohol* (der Zweidrittelwert zeigt hier, daß mit Schwefelsäure primär zunächst ein Additionsprod. u. dann erst unter W.-Austritt *Methylschwefelsäure* gebildet wird). Ferner *Äthyläther*, *Anthrachinon*, *Essigester* (diese Körper bilden somit in Lsg. dissoziierte saure Sulfate), *Essigsäure*, *Benzoesäure*, *Malonsäure*, *Fumarsäure*, *Isophthalsäure*. Dagegen geben die folgenden Dicarbonsäuren (die Anhydride bilden können), etwa die doppelte der n. Depression (halbes Mol.-Gew.): *Bernsteinsäure*, *Maleinsäure* und *Phthalsäure*. — Dichloressigsäure verhält sich abweichend, indem sie eine geringere Depression als die obigen SS. hervorruft. Von dreiwertigen Metallen gibt das *saure Sulfat des Bariums* ein konstantes scheinbares Mol.-Gew. von etwa $^1/_2$ des berechneten, u. ebenso verhalten sich *Hydrasindicarbonsäureester* u. *Harnstoff*. — Abnorm hohe Depressionen (Mol.-Gew. etwa 30% des berechneten) geben auch *Triphenylcarbinol* und *p-Trijodtriphenylcarbinol*, sowie *Paraldehyd*. — Starke anorganische SS. schließlich, wie *Salpetersäure*, geben etwa die doppelte der n. Depression, scheinen also in H_2SO_4 völlig dissoziiert zu sein.

II. Leitvermögen in absol. Schwefelsäure. Reines Monohydrat hat, an platinierten Elektroden gemessen, eine spezifische Leitfähigkeit von $\varkappa$ 0,0097 (an nichtplatinierten Elektroden wurde $\varkappa$ 0,0101 gefunden). Durch die oben zuerst angeführten Stoffe, die in den Lsgg. in H_2SO_4 n. Gefrierpunktsdepressionen geben, wird auch die Leitfähigkeit nicht beeinflußt. Diese Stoffe sind also als Nichtelektrolyte, wenn auch wahrscheinlich als Additionsverbb., in H_2SO_4 gel. Ausnahmen sind das *Tellur*, dessen molekulares Leitvermögen Δ 100 ist, und *Pyroschwefelsäure* Δ etwa 50. Als Elektrolyte werden gelöst: *Wasser*, das molekulare Leitvermögen ist für molekulare Verdünnungen $1/v$ 0,05—0,30 nahezu konstant Δ 71. In diesem wie in allen folgenden Fällen ist die Molekularleitfähigkeit unabhängig von der Verdünnung. Die *sauren Sulfate von Natrium* Δ 61, *Kalium* Δ 65, *Rubidium* Δ 67, *Thallium* Δ 69, *Ammonium* Δ 70. Die Werte für die verschiedenen Alkalisulfate sind also wenig verschieden, scheinen aber mit wachsendem At.-Gew. des Metalls zuzunehmen. Ähnliche, von den Konzentrationen deutlich unabhängige Werte für Δ geben: *Diphenylamin* 58, *Harnstoff* 68, *Dimethylpyron* 55, *Methylalkohol* 70, *Äthyläther* 68, *Metacetaldehyd* 68, *Essigsäure* 65, *Benzoesäure* 70. *Dichloressigsäure* verhält sich auch hier abweichend und zeigt ein geringeres Molekularleitvermögen, nämlich Δ 23,8. Die größte Leitfähigkeit bewirkt *Salpetersäure*,

Δ 124, die ja auch in wss. Lsg. von allen hier untersuchten Körpern am stärksten dissoziiert ist.

Es verhalten sich also eine Reihe von sehr verschieden konstituierten Stoffen in absol. H_2SO_4 sehr ähnlich, indem sie alle fast konstante Gefrierpunktsdepressionen (alle nahezu $^3/_2$ des n. Wertes) und konstante, von der Verdünnung unabhängige u. ähnliche Molekularleitfähigkeiten zeigen. Vf. versucht dieses Verhalten dadurch zu erklären, daß er darauf hinweist, daß, da Schwefelsäure in beträchtlicher Konzentration die Ionen $H^{\cdot}$ und HSO_4' enthält, z. B. Metallsulfate, die in H_2SO_4 gel. werden, nicht nach: $MeSO_4H = Me^{\cdot} + SO_4'' + H^{\cdot}$, sondern fast nur nach:

$$MeSO_4H \longrightarrow Me^{\cdot} + HSO_4'$$

dissoziieren werden. Durch diese HSO_4'-Ionen wird die Dissoziation der H_2SO_4 zurückgedrängt, u. das gemessene Mol.-Gew. wird nicht die Hälfte, sondern weniger betragen. Daß die neutralen Sauerstoffverbb., wie W., Ä., Pyron etc., in H_2SO_4 dasselbe Verhalten zeigen wie die Metallsulfate, erklärt Vf., indem er annimmt, daß sie in H_2SO_4 durch Verb. mit dem Lösungsmittel als *Oxoniumsalze* gel. sind, die ebenso weitgehend dissoziiert sind wie Alkalisulfate. So nimmt Vf. z. B. in der Lsg. von wenig W. in H_2SO_4 ein *Hydroniumsulfat*, $HSO_4 \cdot H_3O$, an (das Radikal H_3O analog dem Ammonium als *Hydronium* bezeichnet!), das ebenfalls stark dissoziiert sei. Ähnlich wäre in den Lsgg. vom Methylalkohol in H_2SO_4 ein dissoziiertes, hypothetisches *Methylhydroniumsulfat*, $HSO_4'(HO \cdot CH_3 \cdot H)''$, u. in den Lsgg. schwacher organischer SS. acylierte Hydroniumsalze, $(XOH_2) \cdot SO_4H'$, anzunehmen. Daß die molekularen Leitfähigkeiten fast aller untersuchten Substanzen sich nur wenig unterscheiden, scheint dem Vf. darauf hinzudeuten, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen und verschieden beweglichen Kationen in Schwefelsäure gegenüber der Wanderungsgeschwindigkeit des gemeinsamen Anions HSO_4' stark zurücktreten, so daß dieses Anion wahrscheinlich eine abnorm hohe Wanderungsgeschwindigkeit hat. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 257—312. 3/12. 1907.) BRILL.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.* X. Teil. *Lösende Kraft und Dielektrizitätskonstante* (cf. Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 87; C. **1907**. II. 1888). Der Vf. hat schon früher gefunden, daß zwischen Lösungs- und Dissoziationsvermögen eines Solvens ein angenäherter Parallelismus besteht (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 683; C. **1906**. II. 483). Ähnliches ist auch von anderen Forschern gefunden worden. Ferner gehen die Bildungsgeschwindigkeit des vom Vf. untersuchten Salzes und seine Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln einander parallel. Der Vf. hat neue Löslichkeitsbestst. von *Tetraäthylammoniumjodid* und von *Tetrapropylammoniumjodid* bei 25° gemacht und rechnet sie zum besseren Vergleich auf Molekularprozente um. Die für das erste Salz benutzten neuen Lösungsmittel sind A., Isoamylalkohol, Paraldehyd, Nitrobenzol, Benzonitril, Acetophenon, Methylformiat und Brombenzol; die erhaltenen Werte werden mit den früher in anderen Lösungsmitteln gefundenen verglichen. Die Molekularprozente schwanken zwischen 0,0037 u. 3,32 (Brombenzol u. W.). Die Gramme Salz in 100 ccm Lsg. schwanken sogar im Verhältnis 1 : 4000.

Beim Vergleich mit den DE. ergibt sich die Schwierigkeit, daß die DE., namentlich bei OH-haltigen Substanzen, mit der Länge der zur Unters. benutzten elektrischen Wellen stark schwankt. Für A. z. B. hat man für unendlich lange Wellen 25,9, für 0,4 cm lange 5,0 gefunden; bei W. liegen die Zahlen zwischen 75 u. 90. Der Vf. wählt die für unendlich lange Wellen bei 20° bestimmten Werte. Es ergibt sich, daß diese DE. (ε) der dritten Wurzel der Molekularprozente der gesättigten Lsgg. proportional sind, und zwar ist $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{\mu}}$ für Tetraäthylammoniumjodid im Mittel

48, für Tetrapropylammoniumjodid im Mittel 23. Diese Beziehung erinnert an die von MALMSTRÖM (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 797; C. 1906. I. 3) und E. BAUR (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 936; 12. 725; C. 1906. I. 208; II. 1377) abgeleitete, daß sich nach Herst. des Verteilungsgleichgewichts die Kubikwurzeln der Ionenkonzentrationen in zwei Lösungsmitteln wie deren DE. verhalten: $\frac{c_1}{c_2} = \frac{\sqrt[3]{C_1}}{\sqrt[3]{C_2}}$.

(Ztschr. f. physik. Ch. 61. 633—39. 31/1. 1908. [30/11. 1907.] Riga. Physikochem. Lab. des Polytechnikums.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Bose und **F. Conrat**, *Über die Viscositätsanomalien beim Klärungspunkte sogenannter krystallinischer Flüssigkeiten.* Die von SCHENCK, EICHWALD und BÜHNER beobachteten „sprungweisen" Viscositätsänderungen an „krystallinischen Fll." sind kein experimentum crucis für Homogenität oder Inhomogenität (cf. Physikal. Ztschr. 8. 347; C. 1907. II. 120). Die Genauigkeit der diskutierten Verss., namentlich die Temperaturkonstanz ist angezweifelt worden. Neue, völlig isotherme Verss. sollen entscheiden, ob beim Klärungspunkt ein scharfer Sprung oder nur eine Biegung auftritt.

Die Vff. arbeiten in einem Paraffinbad, dessen Temperatur starkes Rühren und ein OSTWALDscher Regulator konstant und homogen erhält; sie verwenden sehr reines *Anisaldasin* (Klärungspunkt 182,8°, später 181,6°). Die Substanz wird unter vollständigem Luftabschluß untersucht. Solange die Substanz in trübflüssigem Zustande ist, geht die Ausflußzeit mit steigender Temperatur durch ein Minimum, dann steigt sie gegen den Klärungspunkt hin in steigendem Maße an, in klarem Zustande nimmt die Ausflußzeit bei Temperatursteigerung wieder ab; die eben geklärte Fl. hat die höchste Ausflußzeit. Von einer isothermen Diskontinuität kann nicht die Rede sein. Die Kurve Temperatur—Ausflußzeit ist nicht $\sqrt{}$-artig. Auch diese Verss. gestatten noch keine Entscheidung, ob die krystallinischen Fll. als Emulsionen oder als wahre homogene Fll. anzusprechen sind. Doch kann sicher geschlossen werden, daß die *Klärungstemperatur* kein Umwandlungs- oder Schmelzpunkt ist. Trotz einer geringen Änderung der Klärungstemperatur (182,8° in der ersten, 181,6° in der zweiten Versuchsreihe), also einer geringfügigen Zers. bleibt die Kurvenform ganz dieselbe, so daß sie nicht durch eine kleine Verunreinigung bedingt ist. (Physikal. Ztschr. 9. 169—73. 1/3. [Januar.] Danzig-Langfuhr. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Ludewig, *Über die sogenannten elektrolytischen Stromunterbrecher.* Für die elektrolytischen Unterbrecher (WEHNELTscher Stiftunterbrecher und SIMONscher Lochunterbrecher) gibt es drei Theorien. WEHNELT nimmt an, daß das durch Elektrolyse gebildete Gas dem Strom den Durchgang verschließt. SIMON erklärt die Gasentw. durch Verdampfung infolge JOULEscher Wärme, u. KLUPATHY sieht die Ursache der Wärmeentw. in dem PELTIERschen Effekt an der Berührungsstelle Platin-Schwefelsäure. Der Vf. sucht durch eine große Anzahl von Verss. eine Entscheidung zwischen diesen Theorien herbeizuführen. Für den Lochunterbrecher ergibt sich, daß bei genügend hoher Unterbrechungszahl die zu einer Unterbrechung erforderliche Energie C konstant ist u. durch Erhöhung der Temperatur erniedrigt wird. Die von SIMON entwickelten Formeln konnten quantitativ bestätigt werden. Für den Stiftunterbrecher dagegen ist die SIMONsche Theorie nicht anwendbar, da hier offenbar auch eine elektrolytische Gasentw. stattfindet. Die Einseitigkeit des Stiftunterbrechers ist wahrscheinlich durch das Auftreten eines Lichtbogens an der aktiven Kathode zu erklären.

Der zweite Teil der Abhandlung enthält einen Vergleich des Loch- und des Stiftunterbrechers zum Betriebe von Induktionsapp. (Ann. der Physik [4] **25**. 467 bis 505. 3/3. [7/1.] Göttingen. Inst. f. angew. Elektrizität.) SACKUR.

Wl. Kistiakowsky, *Zur Methodik der Messung von Elektrodenpotentialen.* Vf. gibt eine Reihe von Vorschriften, die man einhalten muß, um mit Elektroden von unedlen Metallen, wie *Magnesium*, *Zink* und anderen, konstante Potentialwerte zu erhalten. Vor allem muß die Elektrode vollständig in die Lsg. eintauchen und vor der Einw. des atmosphärischen Sauerstoffs geschützt werden. Gleiche Elektroden von Mg, oder Cu in KCN-Lsg., von denen die eine völlig, die andere nur zum Teil von der Lsg. umspült ist, können eine Potentialdifferenz bis zu 0,2 Volt gegeneinander annehmen. Ferner ist es notwendig, die Elektrode in rasche Rotation zu versetzen u. die Oberfläche der Elektrode gut zu polieren. Unter Benutzung dieser Vorsichtsmaßregeln wurden die folgenden Elemente gemessen:

$Zn \mid 1$ äq. n. $ZnSO_4 \mid$ gesätt. $ZnSO_4Hg_2SO_3 \mid Hg = 1{,}46102 - 0{,}000632\ (t - 18)$ Volt.
$Zn \mid 1$ äq. n. $ZnSO_4$ 0,1-n. $KCl(Hg_2Cl_2)Hg = 1{,}13564$ Volt.

Der Temperaturkoeffizient des letzteren Elementes beträgt $1 \cdot 10^{-5}$ Volt pro °. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 113—21. 6/3. [5/2.] St. Petersburg. Polyt. Inst. Physik.-Chem. Lab.) SACKUR.

H. W. Hugo Schellhaas, *Über die anomale anodische Polarisation durch Salpetersäure.* MÜLLER u. SCHELLHAAS hatten gefunden, daß bei der *Elektrolyse von 36%ig. Schwefelsäure* das Anodenpotential durch den Zusatz von Salpetersäure erniedrigt wird (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 270; C. **1907**. II. 204). Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden Lsgg. mit wechselndem Gehalt an H_2SO_4 u. HNO_3 an Platinanoden elektrolysiert u. die Ausbeute an gasförmigem Sauerstoff volumetrisch und gleichzeitig das Anodenpotential gegen eine Hilfselektrode bestimmt. Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Diaphragma getrennt. Bei konstanter Stromdichte (0,05 Amp./qcm) liegt das Anodenpotential in 1-n. HNO_3 höher als in 1-n. H_2SO_4, in konz. SS. ist es jedoch umgekehrt. In Säuregemischen liegen die Potentiale jedoch nicht zwischen den den reinen SS. zukommenden Werten, sondern es gibt bei allen konstanten Gesamtkonzentrationen ein Mischungsverhältnis, bei dem das Anodenpotential ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum stellt sich bei um so kleinerem Gehalt an Salpetersäure ein, je größer die Acidität des Gemisches ist. Beim Erhöhen der Stromdichte steigt das Potential in der Schwefelsäure und sinkt in der Salpetersäure, es reichen immer geringere Mengen Salpetersäure hin, um das Maximum der Polarisation zu erreichen. Je höher das Potential ist, um so größer ist die Ausbeute an aktivem Sauerstoff (*Überschwefelsäure*) in der Lsg. Dies erklärt vielleicht auch, daß die Ausbeute an Persulfat in Ammoniumsulfatlsgg. größer ist als in äquivalenten K- oder Na-Lsgg., da bei den ersteren durch Oxydation Salpetersäure entsteht. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 121—26. 6/3. [6/2.] Inst. für Elektroch. u. Techn. Chem. Techn. Hochschule. Stuttgart.) SACKUR.

K. Schild, *Die magnetischen Eigenschaften elektrolytischer Eisenniederschläge.* Auf Kupferdrahtkathoden wurden aus Ferroammoniumoxalatlsg. sehr glatte Eisenniederschläge elektrolytisch erzielt. Mit diesen wurde nach einer magnetometrischen Methode die Permeabilität und Hysteresis des elektrolytischen Eisens untersucht. Die erhaltenen Resultate sind in ausführlichen Tabellen und Kurven mitgeteilt. Ebenso wurde das im magnetischen Feld gewonnene elektrolytische Eisen untersucht. Aus der Veränderung des magnetischen Momentes mit der bei der Ausscheidung wirksamen Feldstärke lassen sich vielleicht Folgerungen über das Wesen

der molekularen Kraftwrkgg. und die inneren Vorgänge bei der *Magnetisierung* ziehen. (Ann. der Physik [4] **25**. 586—622. 3/3. [3/1.] Zürich. Eidgen. Physik. Inst.) SACKUR.

Max Bodenstein und **Karl Wolgast**, *Reaktionsgeschwindigkeit in strömenden Gasen.* Verss. über Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasen, die nach der (kinetischen) Durchströmungsmethode ausgeführt wurden, sind bisher immer so berechnet worden, daß man als Reaktionszeit diejenige annahm, die jedes Gasteilchen in der erhitzten Birne zubrachte, u. indem als Konzentration das integrale Mittel zwischen Eintritts- und Austrittskonzentration in Rechnung gesetzt wurde. Vff. machen nun darauf aufmerksam, daß die dieser Berechnungsweise zugrunde liegende Annahme, daß die Konzentration der Gase nur in dem Maße abnähme, wie sie durch den chemischen Vorgang verbraucht werde, meist nicht erfüllt ist. Es muß vielmehr die Durchmischung der Gase in der Birne berücksichtigt werden, und eine einfache mathematische Lösung wird in dem Grenzfall möglich, wenn die Durchmischung soviel rascher erfolgt als die Rk., daß sofort an der Eintrittsstelle (also auch im ganzen Reaktionsraum) dieselbe Konzentration herrscht, wie sie die austretenden Gase haben. Reagiert nur ein Stoff, und ist die absolute Menge desselben A, die des gebildeten Prod. X, die Zeit T, das Volumen der Reaktionsbirne v und V das Volumen, das der Menge $A-X$ unter den Versuchsbedingungen entspricht, so ist: $k = \frac{1 \cdot V \cdot X}{T \cdot v \cdot (A-X)}$ oder wenn 2 Stoffe oder Moleküle in Betracht kommen: $k = \frac{2 V^2 \cdot X}{T \cdot v \cdot (A-X)^2}$.

Um zu prüfen, inwieweit die Voraussetzung der sehr raschen Durchmischung und die obigen Gleichungen zutreffen, untersuchen die Vff. die bereits von BODENSTEIN statisch (nach der Methode der ruhenden Gase) sorgfältig gemessene B. des *Jodwasserstoffs* (Ztschr. f. physik. Ch. **29**. 295; C. **99**. II. 331) kinetisch, indem sie mit einer bekannten Menge Joddampf gesättigten Wasserstoff durch eine elektrisch erhitzte Birne und dann durch eine Austrittscapillare in eine Jodkaliumlsg. leiten. Es werden so die Bildungsgeschwindigkeiten bei den Temperaturen 430° (besonders ausführlich), ferner 406 und 440° gemessen und der Umsatz dabei zwischen 5 und 75% variiert. Die Berechnung erfolgt nach den obigen Gleichungen. Die Konstanz von k innerhalb einer Versuchsreihe und zwischen den bei gleicher Temperatur ausgeführten Versuchsreihen ist eine ausgezeichnete. Auch mit den in den früheren statischen Verss. (l. c.) gefundenen Werten für die Geschwindigkeitskonstanten stimmen die erhaltenen k-Werte sehr gut überein, wie nachstehender Vergleich zeigt: für 406° k statisch 0,0668, k nach der Durchströmungsmethode 0,0535; für 430° k 0,250 und 0,225; für 440° k 0,336 u. 0,362. — Hingegen versagt die bisher übliche Berechnungsweise, wo in der Gleichung: $dx/dt = k_1(a-x)(b-x)$ als Konzentration die integralen Mittel zwischen Anfangs- und Endkonzentrationen eingesetzt werden, vollständig, und die daraus abgeleiteten k_1-Werte fallen mit fortschreitender Rk. stark ab. Offenbar erfolgt die Durchmischung sehr rasch u. läßt ein regelmäßiges Konzentrationsgefälle von der Eintritts- bis zur Austrittsstelle nicht aufkommen.

Bei nicht zu engen Reaktionsräumen u. nicht zu großen Strömungsgeschwindigkeiten wird man also immer statt der alten Berechnungsweise die neue anwenden müssen. Auch für die von JELLINEK (Ztschr. f. anorg. Ch. **49**. 299; C. **1906**. II. 89) gemessene Geschwindigkeit der Spaltung von *Stickoxyd* gibt die neue Berechnungsmethode der Vff. besser übereinstimmende Konstanten, als sie JELLINEK selbst aus seinen Verss. berechnet hat (cf. auch nachstehendes Ref.). (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 422—36. 21/1. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.) BRILL.

Max Bodenstein und **George Dunant**, *Die Dissoziation des Kohlenoxychlorids.* (Vorläufige Mitteilung.) Es wird die B. und die Zers. von *Kohlenoxychlorid*, das Gleichgewicht $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ gemessen. In den Zersetzungsverss. passiert $COCl_2$ durch eine auf bestimmte Temperatur zwischen 500 und 600° elektrisch erhitzte Porzellanbirne mit capillarem Austrittsrohr, u. die austretenden Gase werden analysiert, indem sie durch Jodkaliumlsg. streichen, in welcher das freie Chlor als Jod, das Kohlenoxychlorid als die daraus durch hydrolytische Dissociation gebildete Salzsäure titriert wird. In den Bildungsverss. passiert $COCl_2$ zunächst eine auf 800° erhitzte Birne, in welcher es vollständig zersetzt wird, und dann erst gehen die gebildeten Gase CO und Cl_2 durch die mäßig erhitzte Birne u. die Analysiergefäße. Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse der Verss. in denen das Gleichgewicht von beiden Seiten vollständig oder nahezu erreicht wurde, zusammen: Die erste Rubrik gibt die Temperatur in Celsiusgraden, die zweite die Dissoziation in %, die dritte die Gleichgewichtskonstante für Partialdrucke, die vierte und fünfte die aus deren Änderung mit der Temperatur berechneten Wärmetönungen der Rk.:

503°	67%	1,227		
553°	80%	0,560	19 210	Mittel für q : 22 880 cal.
603°	91%	0,208	26 550	

Die Temperatur, bei der hälftige Spaltung eintritt, ergibt sich durch eine geringe Extrapolation zu 460°. Nimmt man an, daß die Wärmetönung der Rk. 28 700 cal. beträgt (sie ist allerdings nach THOMSEN 26 100, nach BERTHELOT 18 800) so stimmt diese Temperatur genau mit der, die sich nach dem NERNSTschen *Wärmetheorem* für die hälftige Spaltung voraussehen ließ.

Die Messungen erlauben auch Schlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wendet man die von BODENSTEIN und WOLGAST (cf. vorstehendes Ref.) vorgeschlagene Berechnungsweise an, so erhält man für die Bildungsgeschwindigkeit sehr gute Konstanten, und auch die für die Zers. bei 503° gefundenen Werte geben befriedigende Konstans, wenn man annimmt, daß die Reaktionszeit erst 1/2 Minute nach dem Eintritt der Gase beginnt (Anwärmungszeit oder Autokatalyse?). In diesem besonderen Fall liefert übrigens auch die frühere übliche Berechnungsmethode ziemlich gute Konstanten, was aber nur auf einer Kompensation der Fehler der alten Methode beruhen dürfte. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 437—46. 21/1. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.) BEHLL.

James Dewar u. **Humphrey Owen Jones**, *Notiz über die Anwendung tiefer Temperaturen bei einigen chemischen Arbeiten: 1. Verwendung von Holzkohle bei Dampfdichtebestimmungen; 2. Rotation organischer Substanzen.* (Vgl. S. 704. 706.) 1. BARKLA und SADLER (Philos. Magazine [6] **14**. 408; C. **1907**. II. 1390) hatten aus dem Verhalten des Ni gegen sekundäre Röntgenstrahlen geschlossen, daß das Ni ein At.-Gew. von 61,4 haben müßte. Dem stehen aber die Resultate von Bestst. der DD. des *Nickelcarbonyls* (Proc. Royal Soc. London **71**. 427; C. **1903**. I. 1250) gegenüber, welche nicht dafür sprechen, daß der Wert Ni = 58,7 zu niedrig ist. Vff. wiederholen daher ihre DD.-Bestst. nach einem neuen Verf., bei welchem größere Gasvolumina angewendet werden und die Wägung der Substanz genauer ist. Ein Glasballon von ca. 2 l Inhalt, dessen Größe genau bekannt sein muß, trägt an einem kurzen Hals ein T-Stück, das selbst noch mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen ist. Der eine Arm des T-Stückes führt zu einem Quecksilbermanometer, das als Gefäßmanometer die Einstellung des Quecksilbers auf ein konstantes Niveau zuläßt; der andere Arm ist durch einen Hahn verschließbar, hat jenseits desselben zwei Abzweigungen und ist am offenen Ende mittels Gummischlauch mit einem mit Holzkohle gefüllten u. durch Hahn verschließbaren Glasgefäß verbunden.

An der ersten Verzweigung ist ebenfalls ein Holzkohlegefäß angeschmolzen, von dessen Ansatzrohr eine Verb. mit einer FLEUSSschen Pumpe abgeht; die zweite Verzweigung trägt ein kleines Holzkohlegefäß und ist ebenfalls durch Hahn verschließbar. Durch das Ansatzrohr des T-Stückes, dessen Hahn anfangs geschlossen ist, wird die gasförmige Substanz eingefüllt. Zunächst werden alle übrigen Hähne geöffnet, die Kohlengefäße mit Brennern erhitzt und der ganze App. mittels der Pumpe evakuiert; nun schm. man die Verb. mit der Pumpe ab, taucht das zweite Holzkohlegefäß in fl. Luft und schließt die Hähne der beiden anderen. Nach mehreren Stunden wird das in Wrkg. gewesene Holzkohlegefäß abgeschmolzen, der Hahn des T-Stückes geschlossen, das abnehmbare Absorptionsgefäß gewogen und wieder angesetzt; der zwischen den beiden Hähnen befindliche Raum wird mit Hilfe des kleinen Holzkohlegefäßes wieder evakuiert. Inzwischen wird das 2 l-Gefäß mit zerstoßenem Eis auf 0° gebracht, durch das Einfüllrohr das Gas bis zum gewünschten Druck eingefüllt, der Druck abgelesen, und nach Öffnung der richtigen Hähne das Gas im gewogenen Absorptionsgefäß mittels fl. Luft kondensiert; aus der Gewichtszunahme folgt die Menge der angewandten Substanz. Vorverss. mit Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Ä. gaben Werte, welche mit den theoretischen genügend übereinstimmten; der Durchschnittswert aus drei Messungen mit Nickelcarbonyl liegt dicht bei dem theoretischen Wert, der aus Ni = 58,3 berechnet wird.

2. Zur Untersuchung des *Drehungsvermögens bei tiefen Temperaturen* haben sich die alkoh. Lagg. von *l-Nicotin* u. *d-Limonen* (*bitteres Orangenöl*) als geeignet erwiesen. Eine Lag. von 21,2 g Nicotin in 100 ccm A. bei 20°, D. 0,871, zeigt $\alpha_D^{20} = -30°$, $\alpha_D^{-50} = -28{,}7°$, $\alpha_D^{-70} = -27{,}3°$, $\alpha_D^{-90} = -25{,}3°$, $\alpha_D^{-139} = -22{,}0°$; eine Lag. von 20 g Orangenöl in 100 ccm A. bei 15°, D. 0,816, $\alpha_D^{0} = 18{,}5°$, $\alpha_D^{-35} = 20{,}5°$, $\alpha_D^{-65} = 22{,}3°$, $\alpha_D^{-85} = 24{,}5°$, $\alpha_D^{-95} = 25{,}5°$. Durch Extrapolation der D. und unter Annahme des weiteren linearen Verlaufes der Temperaturkurve läßt sich $[\alpha]_D^{-273} =$ ca. $-54°$ für das Nicotin, $[\alpha]_D^{-273} =$ ca. 156° für das bittere Orangenöl berechnen. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] **80**. 229—38. 5/3. [6/2.] Cambridge. Univ.) FRANZ.

Chr. Ries, *Lichtempfindlichkeit des Selens*. Man muß feste Se-Elemente, die bei Beleuchtung ihren Widerstand ändern, und photoelektromotorische unterscheiden. Die Eigenschaften der Elemente ändern sich stark mit der Herstellungsart. Die zuverlässigste Methode ist die folgende: Die Se-Präparate werden im amorphen Zustand hergestellt und durch nochmalige Erwärmung auf 100—217° in den krystallinischen Zustand übergeführt. Rasche Abkühlung steigert die Empfindlichkeit; der lichtelektrische Effekt wächst langsam bis zum F., während er bei langsamer Abkühlung bei 200° durch ein Maximum geht. Die Lichtempfindlichkeit ändert sich bei langsamer Abkühlung weniger mit der Zeit. Bei längerer Erwärmung auf 195° nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit bedeutend zu; rasche Abkühlung steigert ihn, aber nicht dauernd; nach etwa 3 Tagen stellen sich bei rasch und langsam gekühlten Elementen konstante Verhältnisse ein. Am besten behandelt man die krystallinisch gewordenen Präparate so, daß man sie langsam auf 185° erhitzt, etwa $^1/_2$ Stunde bei der Temperatur erhält und sie dann rasch abkühlt. Der Widerstand ist mit der Stromrichtung etwas verschieden. Das auf höhere Temperatur erwärmte Se besitzt innerhalb gewisser Grenzen einen positiven Temperaturkoeffizienten von konstanter Größe und Lage.

Der Vf. faßt seine Resultate an *galvanischen Selenelementen* (W. oder verd. H_2SO_4 zwischen zwei Selenelektroden) folgendermaßen zusammen: Der Photostrom fließt stets in der Richtung der Lichtstrahlen, d. h. von der beschatteten durch die Fl. zur belichteten Selenelektrode. Polarisation kann den Photoeffekt ganz bedeutend fördern, aber auch vollständig vernichten. War die belichtete Elektrode mit dem

positiven Pol verbunden, so begünstigt schwächere Polarisation den Effekt bedeutend, während starke Polarisation ihn schwächen kann. Bei umgekehrter Schaltung schwächt schon geringere Polarisation den Effekt, um ihn schließlich zu vernichten. Die Polarisation ändert also nicht den Sinn, sondern nur die Stärke des photoelektrischen Stromes. (Physikal. Ztschr. **9**. 164—69. 1/3. 1908. [31/1. 1907.])
W. A. ROTH-Greifswald.

Joh. Pinnow, *Über die Abschwächung mit Persulfat und nach Farmer*. Bei der Abschwächung nach FARMER — mit Ferricyankalium und Thiosulfat — wird stets von allen Teilen der Platten die gleiche Menge Silber entfernt, weil die Menge des Bodenkörpers auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluß ist. Dagegen soll nach Angaben LÜPPO-CRAMERS (Photogr. Rundschau **21**. 160) bei der Abschwächung mit Persulfat die Auflösung des Silbers proportional der jeweilig vorhandenen Menge erfolgen. Dies ist auch tatsächlich der Fall, da durch die Behandlung mit Persulfat in der Gelatineschicht ein neuer, sulfathaltiger Bodenkörper entsteht, der die Abschwächung offenbar proportional seiner Menge beschleunigt. Zur Erklärung lassen sich mehrere Reaktionsschemata aufstellen, zwischen denen eine einwandsfreie Entscheidung noch nicht möglich ist. Jedenfalls ergibt sich die praktische Notwendigkeit, beim Abschwächen mit Persulfat destilliertes W. zu benutzen, da das sonst entstehende Chlorsilber Flecken verursacht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 130—35. März 1908. [21/8. 1907.])
SACKUR.

K. von Wesendonk, *Über das Swansche Spektrum*. Die bisherigen Ansichten über den Träger des SWANschen Spektrums (CO, KW-stoffe, C) werden ausführlich diskutiert. Reichliche Sauerstoffzufuhr in das Leuchtgas hinein begünstigt die Entstehung der SWANschen Banden; ein bindender Schluß über den Spektrumträger läßt sich aber aus diesem Verhalten nicht ziehen. Der Vf. läßt eine KW-stoffhaltige Flamme (carburierten Wasserstoff) in Chlor brennen und beobachtet das Spektrum. Dabei treten die SWANschen Banden sehr lebhaft auf. Das Spektrum scheint also dem *Kohlenstoff* selbst anzugehören. (Physikal. Ztschr. **9**. 151—54. 1/3. [5/1.])
W. A. ROTH-Greifswald.

W. H. Julius, *Wellenlängen von Emissions- und Absorptionsspektren im Infraroten*. Der Vf. hat in den Jahren 1887—1891 eine große Zahl von Messungen über Emission und Absorption im Infraroten ausgeführt. Da zu dieser Zeit aber die Dispersionskurve des verwendeten Steinsalzprismas nicht bekannt war, konnte er seine Resultate nicht in absoluten Wellenlängen, sondern nur die direkt beobachteten Galvanometerausschläge mitteilen. Nunmehr ist diese Lücke auszufüllen, da MOLL durch Vergleich der Formeln von LANGLEY und RUBENS die Dispersion des Steinsalzes festgelegt hat (S. 1204). Der Vf. teilt daher seine früheren Ergebnisse noch einmal mit und berechnet die zugehörigen Wellenlängen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 143—50.)
SACKUR.

Henry Becquerel, *Über die Spektren nichtdissoziierter Verbindungen*. Vf. faßt gegenüber DUFOUR (S. 3. 926. 1024) nochmals die Ergebnisse seiner Arbeiten (S. 156. 196. 509. 796. 1024) zusammen u. betont, daß die Erscheinungen, welche die Ggw. positiver Elektronen bewiesen haben, sehr verbreitet sind und Charakteristika des besonderen Zustandes der Materie, der die Modifikationen der Spektren im magnetischen Felde bedingt, zu sein scheinen. Diese von DUFOUR untersuchten Spektren stehen bestimmten Phosphorescenz- und Absorptionsspektren, die Vf. früher (Ann. Chim. et Phys. [6] **14**. 256) an Krystallen beobachtete, sehr nahe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 257—59. [10/2.*].)
LÖB.

W. Lohmann, *Der Zeemaneffekt der Heliumlinien* (cf. Physikal. Ztschr. **7**. 809;

C. 1907. I. 1011). Bei der Unters. des Heliums im magnetischen Feld hatte sich eine Aufspaltung der Hauptlinien in Tripletts ergeben. Der Vf. mißt nochmals in einer etwas anderen Anordnung (Stromfaden in der Röhre parallel den Kraftlinien; Vergleich mehrerer Röhren unter genau denselben Bedingungen). Die Trennung der Linien ist der Feldstärke genau proportional und in der Skala der Schwingungszahlen für alle Linien gleich (4,74). Danach scheint dem Heliumatom der normalste, einfachste Bau unter allen Elementaratomen zuzukommen. Alle Serien haben denselben gemeinsamen Grundtypus des Zeemanphänomens. Die gelbe Heliumlinie hat eine sehr komplexe Struktur. Der Haupttrabant trennt sich im Magnetfeld in ein Sextett, ebenso der Nebentrabant. Die qualitativ gleichen Zerlegungen der gelben Hauptlinien von He, Ne, Kr verhalten sich wahrscheinlich auch quantitativ gleich. (Physikal. Ztschr. 9. 145—48. 1/3. [7/1.] Halle a. S. Physikalisches Inst.)
W. A. ROTH-Greifswald.

C. Dieterici, *Über die innere Verdampfungswärme.* Die CLAUSIUSsche, thermodynamisch abgeleitete Gleichung für die innere Verdampfungswärme einer Fl. ist mit der Annahme VAN DER WAALS', daß der Kohäsionsdruck $\frac{a}{v^2}$ von der Temperatur unabhängig ist, nicht vereinbar. Dagegen läßt sich aus schon von CLAUSIUS gegebenen kinetischen Anschauungen die Gleichung: $\varrho = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$ ableiten, in der ϱ die innere Verdampfungswärme, v_2 und v_1 die spezifischen Volumina von Dampf und Fl. sind. Die Berechnung der vorliegenden Versuchsdaten zeigt nun, daß nicht diese, sondern eine ähnliche Gleichung, nämlich: $\varrho = cRT \ln \frac{v_2}{v_1}$ gilt. c ist eine Konstante, die für die benutzten normalen Stoffe, nämlich *Isopentan*, *Äthyläther*, *Benzol*, *Kohlensäure*, *Schwefligsäureanhydrid* und selbst bei *Wasser* den gleichen Zahlenwert, etwa 1,7, besitzt. Daraus läßt sich ableiten, daß für alle diese Stoffe im kritischen Zustand die Änderung der Gesamtenergie zur Energie der fortschreitenden Bewegung in einem bestimmten Verhältnis steht. Ferner folgt, daß bei reduzierten Temperaturen die molare Verdampfungswärme aller dieser Stoffe der kritischen Temperatur proportional ist. (Ann. der Physik [4] 25. 569 bis 585. 3/3. [16/1.] Kiel.)
SACKUR.

Julius Stieglitz, *Studien über Katalyse von Iminoäthern.* (Forts. von S. 1025.) In einer früheren Mitteilung war gezeigt worden, daß die Zers. der Iminoäther nach der Gleichung: $RC(:NH)OR' + H_2O = RCOOR' + NH_3$(1) durch SS. beschleunigt wird, und daß das aus der Verbindung des Iminoesters mit der S. resultierende positive Ion die Geschwindigkeit der Rk. bedingt. Weitere, später ausführlich zu veröffentlichende Verss. haben gezeigt, daß die Zersetzung nach der Gleichung: $RC(:NH)OR' = RCN + HOR'$(2) durch Basen katalysiert wird, und zwar ebenfalls nach Maßgabe der Konzentration eines negativen Ions des Iminoäthers, welches durch Salzbildung aus dem Ester und der katalysierenden Base entsteht. Die Iminoäther haben also amphoteren Charakter. Außerdem geht aber auch in reinem W. eine Zers. im Sinne der 2. Gleichung vor sich, an der die ungespaltenen Estermolekeln teilnehmen. Alle diese drei nebeneinander verlaufenden Rkk. des positiven und negativen Esterions und der neutralen Estermolekel haben ihre spezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Das bei der ersten Rk. gebildete Ammoniumsalz übt eine deutliche „Salzwirkung" aus, gerade so wie auch die Verseifung der gewöhnlichen Ester durch den Zusatz von Neutralsalzen beschleunigt wird.

Bei der Reaktion nach dem Schema 1 entsteht aus einer schwachen Base (dem

Iminoester) eine stärkere Base (Ammoniak). Es ergab sich, daß bei den verschiedenen Estern die Reaktionsgeschwindigkeit meist um so größer ist, je schwächer basisch der Ester ist, wie die folgende Tabelle zeigt, in der K die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Esterions und k die Affinitätskonstante des Esters ist:

Ester	$K \cdot 10^5$	$k \cdot 10^{-6}$
Äthylimino-m-nitrobenzoat	3200	1,1
Methyliminobenzoat	577	4,8
Äthyliminobenzoat	377	11,0
Isobutyliminobenzoat	350	12,5
Isoamyliminobenzoat	349	16,8
Äthylimino-β-naphtholat	251	7,9
Äthylimino-p-tolylat	175	19,7

Für die Verseifung der gewöhnlichen und der Iminoester gelten völlig die gleichen Gesetze. (Amer. Chem. Journ. **39**. 166—83. Febr. 1908. [Sept. 1907.] Kent. Chem. Lab. Chicago.) SACKUR.

E. B. Spear, *Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd unter hohen Sauerstoffdrucken.* Vf. beschreibt eine Methode, die es ermöglicht, *Reaktionsgeschwindigkeiten bei hohen Gasdrucken* zu messen. Die Einzelheiten über Apparatur und Arbeitsweise müssen aus der Beschreibung und den Abbildungen des Originals ersehen werden. Verss., die Vf. über die *katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch kolloidale Lösungen von Platin, Palladium, Iridium, Gold u. Silber* ausgeführt hat, haben gezeigt, daß der Zersetzungsverlauf nicht merkbar beeinflußt wird, wenn der Sauerstoffdruck über dem Reaktionsgemisch von 1—200 Atm. gesteigert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 195—209. Febr. 1908. [9/10. 1907.] Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Anorganische Chemie.

V. Auger, *Über eine neue Art von Verbindungen des Schwefels mit bestimmten Jodiden.* Der Vf. beschreibt eine ganz *neue Art von Additionsverbindungen*, in welchen ein Molekül eines Jodids verbunden ist mit einer bestimmten Anzahl von Molekülen Schwefel S_8. Die bisher erhaltenen Verbb. enthalten für jedes Atom Jod im Jodid ein Molekül S, entsprechen also $RJ_n \cdot nS_8$. Die Darst. geschah mittels Lagg. der Komponenten in CS_2, welcher ein ausgezeichnetes Lösungsmittel sowohl für S als für Jodide ist. — Organische Jodide. *Jodoform-Schwefel*, CHJ_3S_{24} = $HCJ_3 \cdot 3S_8$; dargestellt mit einem geringen Überschuß von S; hellgelbe, bisweilen 1 dm lange Prismen vom F. 93°; ist an der Luft beständig, färbt sich aber am Licht rot. — *Tetrajodäthylen-Schwefel*, $C_2J_4S_{32}$ = $CJ_2 : CJ_2 \cdot 4S_8$; dargestellt mit einem Überschuß des Jodids, da sonst leicht S eingeschlossen wird; große, gelbe Tafeln (neben den Nadeln des Tetrajodäthylens), F. 97—103°. — Anorganische Jodide. Bisher wurden die Trijodide der Metalle der Stickstoffgruppe untersucht; von diesen vereinigt sich Wismutjodid nicht mit S. — *Arsentrijodid-Schwefel*, $AsJ_3 \cdot 3S_8$; dargestellt mit 5% S im Überschuß; orangegelbe, lange Prismen oder Täfelchen; F. 105°. — *Antimontrijodid-Schwefel*, $SbJ_3 \cdot 3S_8$; dargestellt mit mehr als der vierfachen theoretischen Menge S; lange, feine, lebhaft gelbe Prismen, F. 117°; zers. sich sofort in Berührung mit CS_2 unter Abscheidung des größten Teiles des SbJ_3. — *Phosphortrijodid-Schwefel*; bildet sich sehr leicht aus den Komponenten; braunrote, an der Luft sehr veränderliche Prismen. — Die Verb. von Stannojodid

mit S krystallisiert u. schm. bei 100°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 477—79. [2/3.*].) BLOCH.

Arthur Colefax, *Über die Einwirkung von Kaliumsulfit auf Kaliumtetrathionat in wässeriger Lösung.* Wenn Kaliumsulfit u. Kaliumtetrathionat in äquimolekularen Mengen in wss. Lsg. reagieren, ist der Übergang von Sulfit in Thiosulfat und die entsprechende B. von Trithionat nicht vollständig, u. Pentathionat wird nicht immer in der Lsg. gebildet. Wenn die Mengenverhältnisse dieser Körper in der Lösung anfangs $K_2SO_3 : {}^1/_2K_2S_4O_6$ oder $K_2SO_3 : 2K_2S_4O_6$ ist, so wird das *Sulfit* in theoretischer Menge in das Thiosulfat umgewandelt. Ist das Verhältnis $K_2SO_3 : 2K_2S_4O_6$, so wird, wenn das Sulfit vollständig in Thiosulfat umgewandelt ist, in der Lsg. eine beträchtliche Menge Pentathionat gefunden. — Kaliumsulfit und Kaliumtrithionat reagieren nicht in wss. Lsg. *Kaliumthiosulfat* u. *Kaliumtetrathionat* reagieren in wss. Lsg. unter B. von *Pentathionat*, wobei das entstehende Sulfit sofort in Thiosulfat zurückverwandelt wird. Kaliumthiosulfat und *Kaliumtrithionat* reagieren in wss. Lsg., wenngleich nur in sehr geringem Maße. Kaliumsulfit nimmt aus Kaliumpentathionat in wss. Lsg. rasch S heraus. (Proceedings Chem. Soc. 23. 208. 4/11. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später). BLOCH.

E. Doumer, *Über die Elektrolyse von Lösungen der reinen Chlorwasserstoffsäure.* Bei der Elektrolyse von wss. HCl an Pt-Elektroden tritt an der Anode neben Cl stets O auf. Vf. sieht aus der Tatsache, daß an Ag- und Hg-Anoden, welche Cl binden, die O-Ausbeute steigt, den Schluß, daß auch das Lösungswasser sich primär an der Elektrolyse beteiligt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 329—31. [17/2.*].) LÖB.

A. Leduc, *Über die Atomgewichte des Stickstoffs, des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs.* Vf. erörtert kurz die von der internationalen Kommission festgesetzten Atomgewichte der drei Elemente. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 399—400. [24/2.*].) LÖB.

W. Marshall Watts, *Heliumvakuumröhren.* SODDY und MACKENZIE fanden, daß beim Öffnen von Heliumröhren unter Quecksilber der größte Teil des eingeschlossenen Gases durch die Wrkg. des Quecksilbers aus der Oberflächenschicht des Aluminiums in Freiheit gesetzt wurde. Der Vf. brachte in eine unbrauchbar gewordene Röhre etwas Quecksilber, evakuierte u. verschloß sie. Sie zeigte zuerst nur Quecksilberlinien, aber nach kurzer Zeit plötzlich Heliumlinien daneben, und zwar dauernd. Erwärmung steigerte den Glanz der Linien beträchtlich. (Chem. News 97. 95. 21/2. [7/2.] DAVY-FARADAY-Laboratory.) MEUSSER.

Albert Colson, *Über die wesentlich chemischen Ursachen der allotropen Umwandlung des weißen Phosphors in Terpentinöllösung.* Die in seinen früheren (S. 511. 795) Arbeiten untersuchte Umwandlung des weißen P in roten in Terpentinöllsg. hatte Vf. auf die Störung eines labilen Gleichgewichts, das durch eine Art Viscosität oder chemische Reibung bei niederer Temperatur sich hält, bei höherer aber gestört wird, zurückgeführt. Nunmehr findet er, daß die Umwandlung stets von der B. einer geringen Menge PH_3 begleitet ist, und daß dieser, zu einer Lsg. von weißem P in Terpentinöl gebracht, die Umwandlung erleichtert und beschleunigt. Erhitzt man den erhaltenen roten P trocken im Vakuum, so entwickelt sich ein P-haltiges Gas, während sich etwas fester P_2H gleichzeitig bildet. Aus diesen Verss. folgert Vf., daß die Umwandlung des gel. P keine einfache molekulare Kondensation, sondern das Ergebnis einer Reihe von chemischen Prozessen ist.

Dem entspricht auch, daß in oxydierenden Lösungsmitteln, wie Äthylbenzoat, die Umwandlung des weißen P in roten nicht eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 401—3. [24/2.*].) LÖB.

Ernst Cohen und **J. Olie**, *Physikalisch-chemische Studien über das sogenannte „amorphe Antimon"*. HÉRARD hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **107**. 420) durch Erhitzen von Sb im Stickstoffstrom ein graues Pulver erhalten, das er als eine amorphe Modifikation des *Antimons* beschrieb. Um festzustellen, ob hier wirkliche Allotropie vorliegt, wiederholen die Vff. diese Verss. in sehr sorgfältiger Weise, indem sie namentlich den verwendeten N_2 durch Durchleiten durch KOH, Ferrosulfatlsg., konz. H_2SO_4 und Überleiten über rotglühendes Kupfer gründlich von Sauerstoff u. O-N-Verbb. befreien. Der so gereinigte Stickstoff, der beim Durchleiten durch alkal. Indigweißlsg. gar keine Blaufärbung hervorrief, wird über das auf Rotglut erhitzte Antimon geleitet. Die Oberfläche des Metalls bleibt spiegelnd, u. es wird kein graues Pulver und keine allotrope Modifikation gebildet. Nur wenn der benutzte Stickstoff unrein ist und O_2 enthält, wird der von HÉRARD beschriebene graue Anflug gebildet, der aber nichts anderes ist als die stark mit Antimontrioxyd verunreinigte, gewöhnliche, bekannte Modifikation des Antimons. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 588—95. 31/1. 1908 [Okt. 1907.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) BRILL.

Ernst Cohen und **J. Olie**, *Physikalisch-chemische Studien über das sogenannte „amorphe Wismut"*. In gleicher Weise wie für das Antimon (cf. vorstehendes Ref.) wird auch für Wismut nachgewiesen, daß die von HÉRARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **108**. 293) beschriebene angebliche „amorphe Modifikation des Wismuts" nur beim Erhitzen in sauerstoffhaltigem Stickstoff entsteht und keine allotrope Modifikation, sondern ein Gemisch von Bi und Bi_2O_3 ist. Beim Erhitzen in völlig O_2-freiem Stickstoff bleibt das Wismut ganz unverändert. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 596—98. 31/1. 1908. [Okt. 1907.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) BRILL.

Michael Harry Godby, *Über die Isomerie der Doppelsulfite von Natrium und Kalium*. Neutralisiert man *Kaliumdisulfit mit NaOH oder Natriumdisulfit mit KOH*, so entstehen zwei farblose Lagg., aus denen sich opake, fettige Krystalle erhalten lassen. Diese sind bisweilen verschieden im Gehalt an Krystallwasser u. enthalten die Metalle in ungleichen atomaren Verhältnissen, im allgemeinen etwa 60 Atome Na auf 40 Atome K. Mit Äthyljodid bei 130—140° erhitzt, geben sie ein Salz, das aus sd. A. krystallisiert und Äthyl, K, J u. SO_3 enthält. In jedem Falle sind bei diesem Salz auf etwa 76 Atome K 24 Atome Na vorhanden. — Beim Fällen des Doppelsulfits aus der Lag. mit A. wurden pulverige, weiße Krystalle erhalten, die fast genau die für $KNaSO_3$ erforderliche Zus. hatten. Wurden diese Krystalle mit Äthyljodid wie zuvor erhitzt und das Reaktionsprod. mit sd. A. extrahiert, so entstand ein weißes, feinkrystallinisches Salz (krystallisiert aus sd. A.). Dieses Salz enthielt, ob aus $KHSO_3$ u. NaOH oder aus $NaHSO_3$ u. KOH hergestellt, Na, K, Äthyl, SO_3 u. Jod in gleichen Verhältnissen u. schien ähnlich dem SCHWICKERschen Salz $(4KC_2H_5SO_3)NaJ$, enthielt aber 28 Atome Na auf 72 Atome K, statt 20 auf 80. — Es ist also kein Anzeichen für die Existenz zweier isomerer Salze $KO \cdot SO_2Na$ u. $NaO \cdot SO_2K$ vorhanden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 241—42. 16/11. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später). BLOCH.

J. Popovici, *Über die Fluoride des Gadoliniums, Neodyms und Praseodyms*. Eine konz., wss. Gadoliniumsulfatlsg. gibt mit HF einen farblosen, gelatinösen Nd., der auf dem Wasserbade in ein körniges Pulver übergeht. *Gadoliniumfluorid*, GdF_3, ist wl. in h. HF; unl. in W. Für die Analyse wird mit H_2SO_4 abgeraucht u. das

Sulfat durch starkes Glühen mit wenig NH_4NO_3 in das Oxyd, Gd_2O_3, übergeführt. Dasselbe ist in der Kälte beständig gegen SS.; beim Erwärmen erfolgt vollständige Lsg. — Die *Fluoride des Neodyms und Praseodyms* lassen sich in ähnlicher Weise gewinnen und analysieren. NdF_3, ein schwach lila gefärbtes Pulver, liefert beim Glühen mit NH_4NO_3 das höhere Oxyd Nd_2O_5, welches weiße Farbe besitzt. Das Praseodymfluorid bildet gelbliche, glänzende Krystalle. Da das Präparat Spuren Samarium enthielt, fielen die Werte etwas höher aus; doch dürfte ihm eine ähnliche Formel wie dem Neodymfluorid zukommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 634 bis 635. 7/3. [24/2.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Albert Colson, *Über die grünen Sulfate des Chroms.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand zusammen (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1024; **142**. 402; **144**. 79. 325. 637 u. 1021, ferner Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 438; C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 250 und Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 889; C. **1906**. I. 217 und 984; **1907**. I. 79. 206. 1012 und 1456; II. 376. 1310 und 1675): Die grünen *Chromsulfate* entsprechen in den Lösungen drei Typen, die sich durch die Anzahl der versteckten SO_4-Radikale, die durch $BaCl_2$ nicht gefällt werden, unterscheiden. Für jedes eintretende Molekül W. geht eines der „versteckten" Radikale in den ionisierten Zustand über. Vf. beschreibt I. die folgenden normalen Formen: $Cr_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3H_2O$, dann $Cr_2(SO_4)_3(H_2O)_2$ und das violette $Cr_2(SO_4)_3 \cdot (H_2O)_2$. Jeder dieser Formen entsprechen eine Anzahl von Isomeren, sowie saure Salze, wie $(OH)_2Cr_2(SO_4H)_4$. II. Kondensierte Sulfate. Wenn man die Lsgg. der n. Salze erwärmt, so wandeln sie sich bei 80°, schneller bei 100° in derselben Weise, wie es RECOURA für das violette Sulfat beschrieben hat, um: $Cr_2(SO_4)_3 n H_2O = H_2SO_4 + Cr_4O(SO_4)_5 + (n-1)H_2O$. Das schließliche Pentasulfat scheint mit dem normalen ersten Sulfat identisch zu sein, doch entsprechen zweifellos auch der Form $Cr_4O(SO_4)_5 + m H_2O$ eine Anzahl von Isomeren. — III. Polymere Formen. Wenn man die Lsgg. der grünen n. Sulfate ganz eindampft, so sind die festen Sulfate, die man erhält, polymerisiert. Diese polymerisierten Sulfate bestehen in Lsg. bei gleicher Temperatur und Konzentration in zwei verschiedenen Zuständen, wovon der eine stabilere genau identisch zu sein scheint mit den Lsgg. der normalen Sulfate (I.). Alle diese Resultate wurden hauptsächlich durch kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen erhalten. Es scheint aber, daß der Grad der Ionisation in diesen Fällen die Gefrierpunktserniedrigung nicht beeinflußt. (Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 433—67. Dez. 1907.) BRILL.

Hugo Ditz, *Über die direkte Metallabscheidung aus Eisenmono- und -disulfid (Pyrit) mittels Aluminiumpulver und die wahrscheinliche Bildung eines Aluminiumdoppelsulfids von der Formel $Al_2S_3 \cdot FeS$.* Die aus den durchgeführten Verss. — Einzelheiten siehe Original — zu ziehenden Schlüsse sind: Sowohl beim Pyrit, als auch beim Eisenmonosulfid, gelangen, wenn dieselben mit Al in Rk. gebracht werden, nur ein Teil des Eisens, u. zwar beim FeS_2 die Hälfte, beim FeS $^3/_4$ zur Abscheidung; der Rest findet sich als FeS, wahrscheinlich in Verb. mit dem gebildeten Al_2S_3 als $Al_2S_3 \cdot FeS$ in der Schlacke. Bei sehr großem Al-Überschuß ist die Entschwefelung des zur Abscheidung gelangenden Metalles eine sehr weitgehende. Zunächst wird hauptsächlich nur das Eisen entschwefelt und erst, wenn die maximale Menge desselben entschwefelt ist, wird das Kupfer aus seiner Schwefelverb. abgeschieden. Die Größe der Metallabscheidungen scheint außer von der begrenzten Löslichkeit des Al im Fe auch von der Qualität des Al abzuhängen. Beim Erhitzen der Verb. $Al_2S_3 \cdot FeS$ mit W. scheint nicht nur das Al_2S_3 in $Al_2(OH)_6$ u. H_2S, sondern auch das FeS zum größten Teile zers. zu werden. FeS selbst scheint beim Erhitzen mit W. unter H_2S-Entw. zers. zu werden. Wie nach FONZES-DIACON

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 36; C. 1907. I. 1012) Al_2S_3, dürfte sich auch die bei der Zers. des Pyrits mit Al erhaltene, billigere Schlacke zur *Darst. von Schwefelwasserstoff* verwenden lassen, doch ist der Pyrit fast immer arsenhaltig. (Metallurgie 4. 786—92. Brünn. Chem.-Techn. Lab. der Deutschen Techn. Hochschule.)

BLOCH.

P. Pascal, *Über einige komplexe Eisensalze, in denen das Eisen maskiert ist.* Die Löslichkeit von frisch gefälltem *Ferripyrophosphat* in einer *Natriumpyrophosphatlsg.* ist unabhängig von der Temperatur und der Konzentration des Na-Salzes; die gesättigte Lsg. enthält die beiden Bestandteile im Verhältnis von $Fe_4(P_2O_7)_3 : 3Na_4P_2O_7$. In dieser Lsg ist das Fe maskiert, mit Ausnahme gegen Reduktionsmittel, wie Oxalsäure und Schwefelammon. Dieses Verhalten der Lsg. erklärt Vf. mit der Ggw. eines neuen komplexen Salzes, $Fe_2(P_2O_7)_3Na_8$, für welches er die Bezeichnung *„Ferripyrophosphat"* zu reservieren vorschlägt. — Sättigt man eine 15%ig., höchstens 30° w. Natriumpyrophosphatlsg. mit Ferripyrophosphat, so erhält man im Laufe einiger Tage einen blaßvioletten, mikrokrystallinischen Nd. des Na-Salzes, $Fe_2(P_2O_7)_3Na_8 \cdot 9H_2O$. Ausbeute gering; Zusatz von etwas NaCl u. Essigsäure verbessert die Ausbeute, ruft aber eine geringe Verunreinigung mit überschüssigem Fe hervor. Durch doppelte Umsetzung erhält man u. a. das Ag-Salz, $Fe_2(P_2O_7)_3Ag_8 \cdot 4H_2O$, grünlichgelber Nd., der bei 100° gelb wird, ohne in Phosphat überzugehen, u. das Cu-Salz, $Fe_2(P_2O_7)_3Cu_2 \cdot 12H_2O$, blaugrüner, in trocknem Zustande grüner Nd. — Essigsäure in mäßigem Überschuß koaguliert die Natriumferripyrophosphatlsg.; das gut gewaschene Koagulum zeigt alle Eigenschaften einer S., enthält aber noch 3—4% Na, die nicht zu entfernen sind. — Erhitzt man Ferripyrophosphat 12 Stunden mit 2/3 seines Gewichtes an sirupöser Pyrophosphorsäure, gel. in Aceton, auf 50°, so erhält man nach dem Auswaschen einen weißen Körper von der Zus. $Fe_2(P_2O_7)_3H_6 \cdot 7H_2O$, der sich bei Rotglut in Metaphosphat verwandelt, in stark verd. wss. Lsg. bei Abwesenheit von Mineralsäuren die Rkk. der Eisensalze nur in schwachem Maße gibt u. durch die Alkalien u. Alkalicarbonate ohne Zers. unter B. eines Ferripyrophosphats gelöst wird.

Auf analoge Weise erhält man das *Ferropyrophosphat*, $Fe_2(P_2O_7)_3Na_8$, die Ferri- u. Ferrometaphosphate, $Fe(PO_3)_3Na_4$, bezw. $Fe(PO_3)_3Na_3$ und die entsprechenden Co-, Cr- und Ni-Salze. Die komplexe Natur der Salze nimmt vom Pyro- zum Metaphosphat ab, die Beständigkeit ist am größten bei den Fe-, am geringsten bei den Co- u. Ni-Salzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 231—33. [3/2.*].) DÜSTERB.

F. K. Cameron und **W. O. Robinson**, *Ferrichloride.* In Ergänzung der bekannten Untersuchungen von ROOZEBOOM u. SCHREINEMAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 477) über die Löslichkeit von Fe_2O_3 in wss. Lagg. von HCl verlängern die Vff. die Isotherme des Systems Fe_2O_3, HCl, H_2O bei 25° auf denjenigen Teil, wo Ferrioxyd im Überschuß vorhanden ist. Wss. Lagg. verschiedener Konzentration von Fe_2Cl_6 werden mit einem Überschuß von frisch gefälltem Ferrihydroxyd bei 25° 3 Monate lang geschüttelt und die Konzentrationen von Fe_2O_3 und von HCl in der Lsg. bestimmt. Die Resultate sind mit denen ROOZEBOOMS für diese Temperatur in einer vollständigen Isotherme des ternären Systems Fe_2O_3, HCl, H_2O für 25° zusammengefaßt. Es ergibt sich, daß bei 25° **kein** definiertes basisches Chlorid beständig ist; die feste Phase ist in dem untersuchten Bereich von variabler Zus. und besteht aus einer Reihe von festen Lagg. von Ferrioxyd, HCl und W. (Journ. of Physical Chem. 11. 690—94. Dezember 1907. Washington, U.S.A. Dep. of Agriculture. Bödenlab.)

BRILL.

G. Malfitano u. **L. Michel**, *Über die Hydrolyse des Ferrichlorids. Wirkung der Valenz negativer Ionen.* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 185; C. 1907.

II. 1390; ferner S. 606.) Mit steigender Valenz der Anionen wächst ihre fällende Wrkg. auf kolloidale Fe-Lagg.; je höher die Valenz, desto geringer die zur Fällung erforderliche Menge. Vff. finden die gleiche Regel für die Verhinderung der B. des Kolloids. Sie verfolgen die Erscheinung bei Verwendung von Cl', NO_3', C_2O_4'', SO_4'', AsO_4''', PO_4''' wie in den früheren Arbeiten durch Leitfähigkeitsmessungen in $^1/_{1000}$-, $^1/_{250}$-, $^1/_{100}$-n. Lagg. Vff. nehmen an, daß mit steigender Valenz der Anionen die B. der komplexen Ionen $[Fe(FeO_2H_2)_n]'''$ mehr und mehr herabgesetzt wird. Die Entstehung des kolloidalen Hydrats wird durch H_3PO_4-Zusatz verhindert, wenn das Verhältnis $Fe : PO_4$ ist 1 : 6000 bei 18°, 1 : 200 bei 50°, 1 : 16 bei 100°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 338—41. [17/2.*].) LÖB.

F. C. Mathers, *Eine Methode zur Trennung von Eisen und Indium.* Die vom Vf. angegebene Methode beruht auf der Abscheidung des Eisens durch Fällung mit Nitroso-β-naphthol. Eine nur wenig Fe enthaltende Lsg. von Indiumchlorid oder -sulfat dampft man auf 20—25 ccm ein, neutralisiert mit NH_3 und versetzt mit einem gleichen Volumen 50%ig. Essigsäure. Das in der Lsg. enthaltene Fe wird dann durch eine Lsg. von Nitroso-β-naphthol in 50%ig. Essigsäure gefällt. Es ist gleichgültig, ob die Lsg. während der Fällung h. oder k. ist, sie muß aber vor dem Filtrieren mehrere Stunden stehen u. beim Filtrieren k. sein. Der Rückstand wird mit 50%ig. Essigsäure und zuletzt mit W. gewaschen. Vor Anwendung dieser Methode muß die Hauptmenge des Fe auf andere Weise entfernt worden sein. Es dürfen nicht mehr als ca. 0,05 g Fe vorhanden sein. Die Abscheidung der Hauptmenge des Fe geschieht am besten elektrolytisch. Indium, das aus einer mit H_2SO_4 stark angesäuerten, viel Ferrisulfat enthaltenden Indiumsulfatlsg. elektrolytisch gefällt worden ist, enthält nur eine sehr geringe Menge Fe, von der es auf die angegebene Weise bis auf eine äußerst geringe Spur, die wahrscheinlich aus dem Staube der Luft stammt, befreit werden kann. Etwas In verbleibt mit dem Fe beim Rückstande und kann auch durch eine zweite Fällung nicht vollkommen entfernt werden. In den Fe-Rückständen kann In spektroskopisch leicht nachgewiesen werden, doch ist der dadurch entstehende Verlust nur sehr klein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 209—11. Febr. 1908. [Dez. 1907.] CORNELL Univ.) ALEXANDER.

F. C. Mathers und **C. G. Schluederberg**, *Einige neue Verbindungen des Indiums. Indiumperchlorat*, $In(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Darst. Elektrolytisch gefälltes, im Kohletiegel im H-Strom geschmolzenes In löst man in verd. Überchlorsäure. Die Lsg. dampft man auf h. Platte ein, bis sich beim Abkühlen in einer Kältemischung kleine Krystalle zu bilden beginnen, u. stellt sie dann zur weiteren Krystallisation in einen Vakuumexsiccator über kons. H_2SO_4. Farblose, zerfließliche Krystallmasse, l. in W. u. absol. A., wl. in Ä. Beim Erhitzen einer neutralen wss. Lsg. auf 40° scheiden sich basische Salze aus. Die Krystalle schm. beim Erhitzen auf ca. 80° zu einer trüben Fl., die sich bei weiterem Erhitzen unter Entw. von Cl zers. Wenn die Erhitzung nicht bis auf Rotglut gesteigert worden ist, ist der Rückstand in W. unl., aber ll. in verd. HNO_3. Diese Lsg. enthält Cl. — *Indiumjodat*, $In(JO_3)_3$, fällt als amorpher Nd. aus, wenn man äquimol. Mengen Indiumtrichlorid (MATHERS, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 485; C. **1907**. II. 209) und Kaliumjodat getrennt löst u. die Lagg. mischt. Aus verd. HNO_3 kann man es umkrystallisieren, doch werden keine gut ausgebildete Krystalle erhalten. Farblose, wasserfreie Krystallmasse, die sich bei 20° in 1500 Tln. W. und bei 80° in 150 Tln. verd. HNO_3 (1 : 5) löst. Bei der Berührung mit einem rotglühenden Drahte explodierten die Krystalle unter Entw. von Joddämpfen. — *Indiumselenat*, $In_2(SeO_4)_3 \cdot 10H_2O$, wurde dargestellt durch Auflösen von Indiumhydroxyd in reiner Selensäure. Weiße, ll., hygroskopische Krystalle. — Beim Krystallisieren eines Gemisches der Lagg. von

Caesiumselenat (dargestellt aus CsOH und Selensäure) und Indiumselenat entsteht *Indium-Caesium-Selenat*, $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Der Alaun krystallisiert in gut ausgebildeten, tetragonalen Oktaedern, die sich in W. leicht l. und an der Luft verwittern. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 211—15. Febr. 1908. [Dez. 1907.] Cornell Univ.) Alexander.

Nevil Vincent Sidgwick und **Henry Thomas Tizard**, *Die Farbe von Cuprisalzen in wässeriger Lösung*. Bei der colorimetrischen Unters. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 385; C. **1907**. II. 1332) der wss. Lagg. von Kupferpropionat, -acetat, -formiat, -monochloracetat, -chlorid, -bromid, -sulfat u. -nitrat wurde gefunden, daß alle diese Salze bei Konzentrationen unter $^1/_4$-n. denselben Farbenton besitzen, dessen Tiefe aber von der Natur des Anions und der Konzentration abhängt. Als Maß der Färbung wird die molekulare Farbtiefe bestimmt, das ist die Farbe einer Grammolekel eines Salzes in verschiedenen Konzentrationen bezogen auf die Farbe einer Grammolekel Kupfersulfat in 5 l W. Die Salze der starken Mineralsäuren sind viel weniger gefärbt als die der untersuchten organischen und die Änderung der Farbe mit zunehmender Verdünnung ist immer eine sehr geringe Vertiefung. Dagegen sind die Salze der organischen SS. um so tiefer gefärbt, je schwächer die S. des Salzes ist und die Wrkg. der Verdünnung ist größer und stets eine Verminderung der Farbe. Diese Verminderung strebt einem Grenzwert zu, welcher, je nach der S. des Salzes, 2—4 mal so groß ist wie der des Kupfersulfats, u. demnach auch größer als der des Kupferions ist. Es ist daher anzunehmen, daß der bei der Verdünnung eintretende Farbwechsel durch die Dissoziation $CuA_2 \longrightarrow CuA^{\cdot}$ (A = Säurerest) herbeigeführt wird, welche schon sehr weit fortgeschritten sein muß, ehe die B. von Cu''-Ionen beginnt. Eine Bestätigung dieser Hypothese wird in der Übereinstimmung der Gleichung zwischen molekularer *Farbtiefe* und dieser *Ionisation* mit der experimentell ermittelten *Beziehung zwischen Farbtiefe und Konzentration*, welche graphisch dargestellt wurde, gefunden. Für die Salze der starken SS. wurden so regelmäßige Kurven nicht erhalten, doch verlaufen sie alle im oben angegebenen Sinne. *Cuprinitrat* zeigt ein interessantes Verhalten insofern, als seine ständig blaue Farbe bei der Konzentration, welche beim Chlorid und Bromid die grüne Farbe erscheinen läßt, sich stark vertieft, was dafür spricht, daß die Komplexionen denselben Farbton wie die Molekel $Cu(NO_3)_2$ besitzen, aber tiefer gefärbt sind. Die Ionisation scheint also die Tiefe der Farbe, aber nicht den Farbton zu beeinflussen. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 305. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 187—98. Februar 1908. Oxford. Magdalen College. Daubeny Lab.) Franz.

A. Gutbier, *Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen*. Nach Verss. von **L. Birkenbach** u. **R. Bünz**. Von vielen Autoren ist schon beobachtet worden, daß sich die Anode in Wismutlagg. mit einem bronzefarbigen Beschlag bedeckt, der sich in kleinen, glänzenden Blättchen loslöst und auf dem Boden des Gefäßes ansammelt. Bei der weiteren Elektrolyse verschwand der anodische Beschlag, u. die losgel. Teilchen wurden wieder von der Fl. aufgenommen. Der Nd. entstand am reichlichsten in einer Lag. von 20 g Bi in 200 ccm HNO_3 (D. 1,4), die mit W., das in 2 l 300 ccm konz. NH_3 enthielt, auf 1500 ccm verd. war, mit 1,0—$1{,}5^{-2}$ Amp./qcm. Wenn der Elektrolyt allmählich durch W. ersetzt wurde, verschwand der metallische Glanz plötzlich, und es entstand ein amorphes, hellbraunes Pulver. Nach der Unters. bestand das Prod. aus 97,93% Bi_2O_3 mit ca. 2% aktivem Sauerstoff. Es entstehen also *Wismutperoxyde*, wie sie Deichler auch erhalten hat, die aber wasserfreies Wismuttetroxyd nicht darstellen. (Sitzungsberichte d. Physikal.-Medizin. Sozietät **39**. 172—75. Erlangen. Lab. d. Univ.) Meusser.

Gustav Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen.* (Ann. der Physik [4] **25**. 377—445. 3/3. [7/1.]. — C. **1907**. II. 1967.) SACKUR.

S. Shemtschushny u. N. Jefremow, *Phosphide des Mangans.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 241—52. — C. **1908**. I. 14.) BLOCH.

S. Shemtschushny, G. Urasow u. A. Rykowskow, *Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 253—66. — C. **1908**. I. 14.) BLOCH.

S. Shemtschushny, *Über Schmelzen des Kaliumchlorids mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 267—77. — C. **1907**. I. 867.) BLOCH.

Organische Chemie.

K. Krassuski, *Über die Art der Anlagerung von Ammoniak an die organischen α-Oxyde von unsymmetrischer Struktur.* (Vgl. S. 809.) *Trimethylenoxyd* reagiert mit NH_3-Gas nicht, mit 33%ig. wss. NH_3-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, bei 100° im Rohr innerhalb einiger Stunden unter B. von *Aminoäthyldimethylcarbinol*, $C_5H_{13}ON = CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, dickliche, aminartig riechende Fl., Kp_{748}. 157—158°, krystallisiert langsam, F. 26°, D^{15}. 0,9291, D^{20}. 0,9251, ll. in W., A. und Ä., bildet krystallinische, stark hygroskopische Salze; das Pt-Salz bildet große, orangerote Prismen. Ausbeute über 55%. Als Nebenprod. entsteht eine gewisse Menge des sekundären Oxyamins, $(C_5H_{11}O)_2NH$, Kp. ca. 250°. Die Konstitution des primären Oxyamins wurde bewiesen durch seine Synthese aus dem Alaninäthylester und CH_3MgJ. Das gleiche Aminoäthyldimethylcarbinol entsteht in einer Ausbeute von 58% bei der Einw. von 6 Mol. NH_3 auf 1 Mol. *Trimethyläthylenmonochlorhydrin*, wobei intermediär Trimethyläthylenoxyd gebildet wird:

$$(CH_3)_2COH \cdot CHCl \cdot CH_3 + NH_3 = (CH_3)_2\overline{C \cdot O \cdot CH} \cdot CH_3 + NH_4Cl,$$

$$(CH_3)_2\overline{C \cdot O \cdot CH} \cdot CH_3 + NH_3 = (CH_3)_2COH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3.$$

Aus der letzteren Rk. folgt, daß man bei der Best. der Konstitution der aus den Chlorhydrinen gewonnenen *Aminoalkohole* sich nicht auf die Stellung des Chloratoms in diesen Chlorhydrinen stützen darf.

Isobutylenoxyd bildet mit 5 Mol. NH_3 in 33%ig. wss. Lsg. in einigen Stunden als Hauptprodukt *Aminotrimethylcarbinol*, $C_4H_{11}ON = NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, Kp_{760}. 150,5—151,5°, D^0. 0,9500, D^{14}. 0,9389, identisch mit dem Prod. aus Glykokolläthylester und CH_3MgJ. Pt-Salz, rote, prismatische Nadeln aus W. Als Nebenprod. entsteht eine größere Menge des sekundären Oxyamins, $(C_4H_9O)_2NH$, Kp_{20}. oberhalb 130°, und etwas tertiäres Oxyamin. — Aus diesen Verss. folgt, daß sich bei der Einw. von NH_3 auf die a. α-Oxyde die OH-Gruppe vorzugsweise an das H-ärmste C-Atom anlagert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 236—39. [3/2.*].) DÜSTERBEHN.

A. Windaus, *Über Cholesterin. X.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2637; C. **1907**. II. 290.) Um neues Material für die Richtigkeit der von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2262; C. **1906**. II. 415) aufgestellten Formulierung des Cholesterins beizubringen, wurde der Abbau der von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3062; C. **1904**. II. 1534) dargestellten Dicarbonsäure $C_{27}H_{44}O_4$ in Angriff genommen. Diese läßt sich durch $KMnO_4$ unter Verbrauch von 6 Atomen O zu einer *Tricarbonsäure* $C_{27}H_{40}O_6$ oxydieren. Um ein

Zwischenprod. der Rk. zu fassen, wurde die Oxydation der S. $C_{27}H_{44}O_4$ mit 3 At. O durchgeführt und hierbei eine *Dicarbonsäure* $C_{27}H_{40}O_5$ erhalten, welche eine Doppelbindung enthält. Diese S. läßt sich zu einer *Dicarbonsäure* $C_{27}H_{42}O_5$ reduzieren, deren fünftes O-Atom sich als Carbonylsauerstoff charakterisieren läßt. Bei der Oxydation der Säure $C_{27}H_{40}O_5$ wird unter Verbrauch von 3 Atomen O die oben erwähnte Tricarbonsäure $C_{27}H_{40}O_6$ erhalten, die ebenso wie ihre Derivate große Neigung zur B. kolloidaler Lsgg. hat. Sie ist eine gesättigte Säure und enthält mindestens eine Carbonylgruppe; wahrscheinlich ist auch das sechste O-Atom als Carbonyl vorhanden. Bei der Oxydation mit CrO_3 geht die Tricarbonsäure unter Abspaltung von 2 Mol. CO_2 in eine *Tricarbonsäure* $C_{25}H_{40}O_6$ über. — Bezüglich der Formulierung der verschiedenen Oxydationsprodd., welche sich unter Berücksichtigung der Cholesterinformel des Vf. als die wahrscheinlichste ergibt, sei auf das Original verwiesen.

Läßt man auf eine Lsg. von 10 g der S. $C_{27}H_{44}O_4$ in 100 ccm 3%ig. KOH 200 ccm einer 3,5%ig. $KMnO_4$-Lsg. bei Zimmertemperatur einwirken, so erhält man die *Säure* $C_{27}H_{40}O_6$; Prismen aus verd. Essigsäure, F. 216—217° unter Zers.; ll. in Ä., Essigester, Aceton, A., Chlf., weniger l. in k. Eg. u. Bzl., unl. in W. — *Saurer Methylester*, $C_{28}H_{42}O_6$. Prismen aus Methylalkohol, F. 136—137°. — Beim Kochen mit Eg., Zinkstaub und W. wird die S. $C_{27}H_{40}O_6$ zu der *Säure* $C_{27}H_{42}O_5$ reduziert; Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 158—159°; ll. außer in PAe. — *Methylester*, Nadeln, F. 132° nach vorherigem Sintern. — *Oxim*, $C_{27}H_{43}O_6N$. Nadeln aus Essigester + PAe., F. 230—231°. — Bei der Oxydation von 10 g der S. $C_{27}H_{44}O_4$ in 100 ccm 3%ig. KOH mittels 350 ccm 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. entsteht die *Säure* $C_{27}H_{40}O_6$; an den Enden zugespitzte Prismen aus Eg. + kons. HCl, Krystalle aus Essigester + PAe., F. 230—231° unter Aufschäumen; sll. in A., Ä., Aceton, Essigester; l. in Eg., wl. in Bzl., fast unl. in Xylol und PAe. Mit W. gibt sie eine stark schäumende, kolloidale Lsg. Die Salze der Erdalkalien u. der Schwermetalle sind in W. unl. u. amorph. — $K_2 \cdot C_{27}H_{38}O_6$. Nadeln; sll. in W., unl. in A. — *Oxim*. Amorph; bildet kolloidale Lsg. — $K_2 \cdot C_{27}H_{39}O_6N$. Zugespitzte Prismen. — Die Tricarbonsäure verhält sich gegen Benzoylchlorid u. NaOH, sowie gegen Phenylisocyanat indifferent, wird von Alkalien oder Mineralsäure auch in der Wärme nicht verändert. Sie enthält, wie sich aus Bestst. nach der Methode von ZEREWITINOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2023; C. **1907**. II. 97) ergibt, wahrscheinlich nur drei OH-Gruppen, die den drei Carboxylen angehören. Das sechste O-Atom ist also nicht in Form von OH enthalten. Da es, wie die Oxydation der Tricarbonsäure zu der S. $C_{25}H_{40}O_6$ zeigt, nicht ätherartig gebunden sein kann, so ist seine Bindung als Carbonylsauerstoff sehr wahrscheinlich. — Bei der Oxydation der S. $C_{27}H_{40}O_5$ in Eg. mittels einer Lsg. von CrO_3 in 20%ig. H_2SO_4 bei 70° wird die *Säure* $C_{25}H_{40}O_6$ erhalten, Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus verd. Essigsäure; sintert gegen 130°, schm. bei 204 bis 205° unter Zers.; sll. in A., Chlf., Ä., Eg., fast unl. in PAe. und W.; scheidet sich aus Bzl. + PAe. oder aus A. + W. gallertig ab; die bei 100° getrocknete S. ist sehr hykroskopisch. — $Rb \cdot C_{25}H_{39}O_6$. Rechteckige Blättchen aus 60%ig. A. — $Cs \cdot C_{25}H_{39}O_6$. Prismen aus 60%ig. A. — $K_2 \cdot C_{25}H_{37}O_6 + C_{25}H_{40}O_6$. Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 611—21. 7/3. [12/2.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

O. Porges und **E. Neubauer**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Lecithin und Cholesterin.* Der Inhalt der ausführlichen Arbeit ist im wesentlichen bereits nach einer kürzeren Mitteilung S. 347 besprochen. (Biochem. Ztschr. 7. 152—77. 6/12. [24/10.*] 1907. Wien. I. med. Klinik d. Univ.)

RONA.

H. D. Dakin, *Eine Synthese einiger natürlich vorkommender aliphatischer Ketone und Ausblicke auf eine Bildungsmöglichkeit derselben im Organismus.* (*Methyl-*

n-nonylketon, *Methyl-n-heptylketon*, *Methyl-n-amylketon*.) Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. S. 1160) beschreibt Vf. die B. einiger allphatischer Ketone, die in einigen äth. Ölen in größeren Mengen vorkommen. So bildet *Methyl-n-nonylketon* den Hauptbestandteil des äth. Öles von Ruta graveolens und von Citrus limetta. *Methyl-n-heptylketon* kommt in großen Mengen im algerischen Rautenöl, verschiedenen anderen Rautenölen u. im Nelkenöl vor. Ferner findet sich *Methyl-n-amylketon* im Nelkenöl und im Öl des Ceylonzimts. Durch Oxydation der zugehörigen gesättigten Fettsäuren mit H_2O_2 konnte Vf. diese Ketone gewinnen, wobei als Zwischenstufe wahrscheinlich die leicht zersetzliche β-Ketonsäure sich bildet, die unter CO_2-Abgabe in das zugehörige Keton zerfällt. Zur Darst. wird 1 Molekül Fettsäure mit NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. versetzt und mit 2 Molekülen 3%ig. H_2O_2 vorsichtig destilliert. Wegen des starken Schäumens empfehlen sich große Gefäße. Die Rohketone werden mit W. gewaschen, durch Dest. gereinigt u. durch Darst. der Semicarbazone identifiziert. Nach diesem Verf. wurden aus Laurinsäure *Methyl-n-nonylketon*, aus Caprinsäure *Methyl-n-heptylketon*, und aus Caprylsäure *Methyl-n-amylketon* gewonnen. Die B. von Ketonen hält Vf. für einen demjenigen ähnlichen Vorgang, der zur B. im pflanzlichen Organismus führt, da bekanntlich Methylketone die hauptsächlichsten Vertreter der natürlich vorkommenden aliphatischen Ketone sind. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 221—25. Febr. [9/1.] New-York. Lab. des D. C. A. Herter.) Brahm.

H. D. Dakin, *Eine vergleichende Studie über die Oxydation der Ammoniumsalze der gesättigten Fettsäuren durch Wasserstoffperoxyd. (Vorläufige Mitteilung.)* (Vgl. S. 1161.) Die Ammoniumsalze der gesättigten Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Stearinsäure sind verhältnismäßig leicht durch H_2O_2 zu oxydieren. Bei einzelnen Vertretern vollzieht sich diese Rk. schon bei Zimmertemperatur. In allen Fällen tritt CO_2-Bildung auf. Aus der Menge der aufgefundenen CO_2 ergibt sich, daß Ameisensäure am leichtesten oxydiert wird, dann folgen Propionsäure, Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure und Isovaleriansäure. Die übrigen SS. liefern ungefähr $^1/_{10}$ g-Molekül CO_2 für jedes g-Molekül Fettsäure. Propionsäure liefert bei der Oxydation Acetaldehyd, Essigsäure und wenig Ameisensäure, Isobuttersäure u. Isovaleriansäure liefern beide Aceton. Die höheren Fettsäuren von der Capronsäure bis zur Stearinsäure liefern unter anderen Prodd. Ketone, die sich von β-Ketonsäuren ableiten im Sinne der Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}CH_2CH_2\cdot COOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}CO\cdot CH_2COOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}COCH_3 + CO_2.$$

Als Nebenprodd. bilden sich niedere Fettsäuren und Aldehyde. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 227—33. Febr. [9/1.] New-York. Lab. Dr. C. A. Herter.) Brahm.

H. D. Dakin, *Mitteilung über die Verwendung von p-Nitrophenylhydrazin zur Erkennung einiger aliphatischer Aldehyde und Ketone.* Bei der Erkennung u. dem Nachweis der Oxydationsprodd. der Fettsäuren benutzte Vf. mit Vorteil das p-Nitrophenylhydrazin. Die Aldehyde oder Ketone wurden in wenig W. oder A. gel. u. eine k., filtrierte Lsg. von p-Nitrophenylhydrazin in 30 Teilen 40%ig. Essigsäure hinzugefügt. Die erhaltenen Hydrazone wurden meistens aus A. umkrystallisiert. *Propionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_9H_{11}N_3O_2$. Nadeln, ll. in A. F. 123—124°. *n-Butylaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{13}N_3O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 91—92°. *Isobutylaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{13}N_3O_2$. Orangegelbe Nadeln aus A. F. 131,5—132°. *Isovalerianaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}N_3O_2$. Aus A. Nadeln. F. 109—110°. *Glyoxylsäure-p-nitrophenylhydrazon*, $C_8H_7N_3O_4$. Blättchenförmige Aggregate aus A. F. ca. 200°. *Aceton-p-nitrophenylhydrazon*, $C_9H_{11}N_3O_2$. Lange, gelbe Nadeln aus A. Sehr scharfe Rk. auf Aceton. F. 149°. *Methyläthyl-*

keton-p-nitrophenylhydrason, $C_{10}H_{12}N_3O_3$. Lange, gelbe Nadeln, ll. in h. A. F. 128—129°. *Methylisopropylketon-p-nitrophenylhydrason*, $C_{11}H_{15}N_3O_3$. Lange, glänzende, orangegelbe Nadeln, ll. in A. F. 108—109°. *Methyl-n-nonylketon-p-nitrophenylhydrason*, $C_{17}H_{27}N_3O_3$. Gelbe Nadeln aus A. F. 90—91°. (Journ. of Biol. Chem. 4. 235—38. Febr. [10/1.] New-York. Lab. Dr. C. A. HERTER.) BRAHM.

H. Staudinger und **H. W. Klever**, *Über Ketene*. 6. Mitteilung. *Keten*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1149; C. **1907**. I. 1260.) Während die Verss. zur Darst. des *Ketens*, $CH_2:C:O$ (vgl. WILSMORE, S. 348), aus dem Chloressigsäurechlorid (STAUDINGER, LIEBIGs Ann. **356**. 53; C. **1907**. II. 1700) nicht den gewünschten Erfolg hatten, konnte diese Verb. aus dem Bromessigsäurebromid gewonnen werden. Läßt man auf das Säurebromid in Ä. oder Essigester Zn einwirken u. entfernt das Keten möglichst schnell durch Abdestillieren und Durchleiten eines indifferenten Gases, so erhält man ein Destillat, das bei Anwendung von Ä. 12 bis 13%, bei Anwendung von Essigester 8—10% Keten (bestimmt als Acetanilid) enthält. Die Hauptmenge der Reaktionsprodd. aus dem Bromid u. Zn bleibt im Rückstand und ist bisher nicht näher untersucht. — Aus dem essigesterhaltigen Dest. wurde das Keten durch Erwärmen u. Durchleiten eines H-Stromes ausgetrieben u. in einer mit fl. Luft gekühlten Vorlage verdichtet. Von dem mitgerissenen Essigester wurde es durch mehrmalige Fraktionierung unter Benutzung von Kühleraufsätzen, die ein Gemisch von fester CO_2 + Ä. als Kühlmittel enthielten, getrennt. 400 g Bromacetylbromid lieferten ca. 5 ccm Keten.

Das Keten ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das sich durch fl. Luft zu einem schneeähnlichen, weißen Krystallpulver verdichtet, ist im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ketenen farblos, sd. bei —56°, schm. bei —151°, besitzt einen unerträglichen Geruch u. ist giftig. In ½—1%ig. äther. Lsg. ist es einige Tage haltbar. In hochprozentiger Lsg., sowie in Ggw. von Metallchloriden, wie $ZnCl_2$, $FeCl_3$, erfolgt Polymerisation. In der gleichen Weise wirken tertiäre Basen, wie Triäthylamin u. Pyridin; hier konnte Dehydracetsäure (vgl. WEDEKIND, LIEBIGs Ann. **323**. 246; C. **1902**. II. 786) in reichlicher Menge als Polymerisationsprodukt nachgewiesen werden. — Das Keten gibt mit W. Essigsäure, in äth. Lösung mit Amylalkohol Amylacetat, mit Anilin Acetanilid, mit Phenylhydrazin Acetphenylhydrazid. — Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ketenen lagert sich das Keten nicht an Verbb. mit Doppelbindungen, wie Chinon oder Benzalanilin, an; auch gibt es mit Pyridin etc. keine Ketenbasen oder deren SS. — Mit einer äth. Bromlsg. entsteht Bromacetylbromid. — Mit trockenem O oder Luft reagiert eine äth. Ketenlsg. nicht; ebensowenig findet beim Mischen von Ketengas mit O eine Rk. statt. — Für die Verb. C_2H_2O kommt neben der Ketenformel auch die des *Oxyacetylens*, $CH:C\cdot OH$, in Betracht, für die WILSMORE eine Bestätigung erhalten haben will, indem W. sich nicht nur unter B. von Essigsäure, sondern auch von einem Aldehyd anlagern soll. Da die Vff. bei einer Nachprüfung dieser Angabe neben der Essigsäure einen Aldehyd nicht nachweisen konnten, so ist die Beobachtung WILSMOREs auf eine ursprüngliche Verunreinigung seines Ketens durch einen Aldehyd zurückzuführen. Die Abwesenheit einer alkoh. Hydroxylgruppe in dem Keten zeigt sich auch dadurch, daß es in äth. Lsg. weder mit Na oder K, noch mit Phenylisocyanat in Rk. tritt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Verb. C_2H_2O das Keten $CH_2:CO$ ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 594—600. 7/3. [8/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) SCHMIDT.

John Joseph Sudborough und **James Mylam Gittins**, *Esterifizierungskonstanten normaler Fettsäuren*. (Vgl. SUDBOROUGH, THOMAS, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1033; C. **1907**. II. 536.) In früher beschriebener Weise wurden die

Veresterungskonstanten mit Methylalkohol bei 15° von folgenden Fettsäuren bestimmt: *Ameisensäure* 1124, *Essigsäure* 104, *Propionsäure* 91,9, *n-Buttersäure* 50, *n-Valeriansäure* 53,5, *Capronsäure* 51,5, *n-Heptylsäure* 52,5, *Caprylsäure* 54,6, *n-Nonylsäure* 53,6, *Caprinsäure* 51,8, *Laurinsäure* 52,9, *Myristinsäure* 52,5, *Palmitinsäure* 49,7, *Stearinsäure* 53,7. Aus diesen Zahlen folgt der stark hemmende Einfluß von Alkylen, welche den Wasserstoff der Ameisensäure ersetzen, auf die Esterbildung. Die Länge der Kohlenstoffketten der n. Alkyle ist von der Buttersäure ab aufwärts fast ohne Bedeutung. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 14. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 210—17. Febr. Aberystwyth. The EDWARD DAVIES Chem. Lab.) FRANZ.

I. K. u. M. A. Phelps, *Die Darstellung von Acetamid durch Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Essigsäureäthylester*. (Vgl. PHELPS, DEMING, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 173; C. **1907**. II. 1604.) Acetamid läßt sich fast rein und in nahezu theoretischer Ausbeute (bez. auf den Ester) darstellen, wenn man eine in der Kälte hergestellte Mischung von Äthylacetat mit wss. NH_3 längere Zeit stehen läßt. Größerer Überschuß an NH_3 oder Erhöhung der Konzentration desselben durch Einleiten von NH_3-Gas in die gekühlte Mischung verringert die Dauer der Rk. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 429—32. Nov. 1907. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) HÖHN.

E. Molinari, *Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen* (*Erwiderung an C. Harries*). Die Widersprüche, welche sich aus den Unterss. des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4154; C. **1907**. II. 1905) und den von HARRIES (S. 449) ergeben, haben den Vf. zu einer Wiederholung seiner früheren Verss. veranlaßt. Der Vf. kann seine früheren Beobachtungen bestätigen, nach welchen *Ölsäure* in Petroleumhexanlsg. Ozon quantitativ absorbiert, *Stearolsäure* und *Phenylpropiolsäure* in Hexan aber von ozonisierter Luft gar nicht oder nur spurenweise verändert werden. Während der Vf. seine Verss. stets mit ozonisierter Luft ausführte, hat HARRIES mit ozonisiertem Sauerstoff gearbeitet. Es ist möglich, daß auf diese abweichende Versuchsanordnung die verschiedenenen Resultate zurückzuführen sind. — Der Vf. begründet schließlich seine Prioritätsansprüche für die Unterss. über die Einw. von Ozon auf Öle und ihre Bestandteile, insbesondere auf Ölsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 585—89. 7/3. [11/1.] Mailand.) SCHMIDT.

L. Rosenthaler u. A. Siebeck, *Über einige organische Eisensalze*. Vgl. ROSENTHALER, Arch. der Pharm. **241**. 479; C. **1903**. II. 1025.) *Basisches Ferritartrat*, $2Fe_2(C_4H_4O_6)_3 + 3Fe(OH)_3 + 3H_2O$. B. In eine sd. Lsg. von 20 g neutralem Kaliumtartrat in 180 g W. trägt man allmählich 5%ig. Ferrinitratlsg. im Überschuß ein, wäscht den Nd. aus u. trocknet ihn im Vakuum über H_2SO_4. Bräunlichgelbes, amorphes, hygroskopisches Pulver, sers. sich allmählich am Licht und beim Erhitzen auf dem Wasserbade, l. in 1640 Tln. W., l. in Alkalitartratlsgg., unl. in A., l. zunächst in Alkalilauge, NH_3 und Sodalsg., doch scheiden diese Lsgg. nach einiger Zeit sämtliches Fe als Hydroxyd wieder ab, ll. in Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. — *Basisches Ferricitrat*, $6FeC_6H_8O_7 + 7Fe(OH)_3 + 9H_2O$, aus 550 g sd. 10%ig. Natriumcitratlsg. und einer sd. Lsg. von 78 g Ferrinitrat in 700 g W., Abfiltrieren des Nd. vor dem Erkalten u. Auswaschen mit h. W. Hellgelbes, gegen Licht und Wärme (100°) beständiges Pulver, l. in 45459 Tln. W., l. in Alkalicitratlsgg., verhält sich gegen Alkalien u. SS. wie das Tartrat. — *Basisches Ferrioxalat*, $Fe_2(COO)_3 + 7Fe_2O_3 + 9H_2O$, durch Fällen einer sd. 1%ig. Lsg. von neutralem Kaliumoxalat mit 5%ig. Ferrinitratlsg. Gelbrotes, amorphes, licht- und wärmebeständiges Pulver, in W. kolloidal l., unl. in Alkalioxalatlsg., in Mineralsäuren

und Essigsäure schwerer l., als das Tartrat und Citrat. — *Basisches Ferrimalat*, $Fe_2(C_4H_4O_5)_3 + 2Fe(OH)_3 + H_2O$, aus sd. 10%ig. Lsg. von neutralem Natriummalat und 5%ig. sd. Ferrinitratlsg., Abfiltrieren des Nd. vor dem Erkalten u. Auswaschen desselben mit h. W. Gelbes, amorphes, wärmebeständiges Pulver, l. in 975 Tln. W., l. in Alkalimalatlsgg., verhält sich gegen Alkalien und SS. wie das Citrat. — *Ferromalat*, $FeC_4H_4O_5$, durch Auflösen von 7 g Eisenpulver in einer Lsg. von 13,4 g Äpfelsäure in 50 g W. u. Fällen der Lsg. durch A. bei peinlichstem Luftabschluß, grünes, amorphes, in W. ll. Pulver, welches trotz aller Vorsichtsmaßregeln etwas Ferrisalz enthielt. — *Neutrales Ferrimalat*, $Fe_2(C_4H_4O_5)_3$, durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in wss. Äpfelsäurelsg. und Eindunsten der dunkelbraunroten Lsg. im Vakuum oder Fällen derselben mit A. Braune, stark hygroskopische Lamellen, bezw. ein ebensolches gelbes Pulver, ll. in W., swl. in A., welche beide Oxalessigsäure und Ferrosalz enthielten. (Arch. der Pharm. **246**. 51—57. 18/2. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Carl Bülow, *Über das Bisacetessigestermalonyldihydrason, eine Substanz mit drei reaktionsfähigen Methylengruppen.* Während CURTIUS, SCHÖFER und SCHWAN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **51**. 180; C. **95**. I. 642) aus Malonyldihydrazid u. Acetessigester kein einheitliches Prod. erhalten konnten, hat der Vf. aus den beiden Verbb. das *Bisacetessigestermalonyldihydrason*, $[C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot]_2CH_2$, erhalten. Dieser Körper läßt, da er drei reaktionsfähige Methylengruppen aufweist und die Wasserstoffe der Imide sauren Charakter haben, eine Reihe von theoretisch wichtigen Derivaten voraussehen. Untersucht ist bisher die Einw. von Diazoverbb. — Das obige Dihydrason wird erhalten, wenn man ein Gemisch von Acetessigester und Malonyldihydrazid bei 30° stehen läßt. Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 96—96,5°; zers. sich bei 147—150° unter B. eines gelben Öles; ll. in A., Aceton, Bzl., Eg., weniger l. in CCl_4 und CS_2. Bei mehrmonatlichem Stehen in wss. Lsg. zers. sich das Hydrason unter B. eines weißen, krystallinischen Körpers, der bei 147° unter Zers. schm. und dabei in eine neue Verb. vom F. 243—244° übergeht. — Läßt man auf das Dihydrason (1 Mol.) diazotiertes Anilin (2 Mol.) in Ggw. von A. und von Na-Acetat in wss. Lsg. einwirken, so nimmt die Rk. keinen einheitlichen Verlauf. Das bei der obigen Umsetzung ausgeschiedene, in A. wl. Reaktionsprod. wird durch längeres Kochen mit Eg. und sehr allmähliches Abkühlen der filtrierten Lsg. in zwei Verbb. zerlegt, von denen die eine in A. wl., die andere hierin ll. ist. Der in A. wl. Anteil erweist sich als das *Bisanilinasoacetessigestermesoxalylphenylhydrasondihydrason* vom F. 222,5°, $[C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(N : N \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO]_2C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 641—46. 7/3. [17/2.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

J. Zeltner, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester. Eine neue Synthese der β-Ketosäureester.* Vf. hat versucht, das von REFORMATZKY zur *Darst. der Oxysäuren aus Bromfettsäureestern* und Carbonylverbb. benutzte Zink durch Magnesium zu ersetzen, fand aber, daß die Rk. dann in anderer Richtung verläuft. Bringt man die Bromverb. mit dem Metall in Ä. zur Einw. (bei Anwendung größerer Quantitäten — etwa 75—100 g Bromester — ist Kühlung erforderlich, während in nicht absolut trockenem Ä. überhaupt keine Rk. eintritt; in Bzl. als Lösungsmittel muß Dimethylanilin als Katalysator hinzugefügt werden) u. zers. mit Eiswasser + verd. H_2SO_4, so erhält man in ziemlich befriedigender Ausbeute *β-Ketosäureester*, die sich durch Dest. über Magnesiumpulver völlig halogenfrei machen lassen; als Nebenprodd. treten die der benutzten Bromverb. entsprechenden halogenfreien Ester, sowie hochsiedende, noch nicht näher untersuchte, teilweise krystallisierende Substanzen auf. — Aus Bromessigester und Magnesium wurden

nur harzige Stoffe erzielt; aus *α-Brompropionsäureester* ergaben sich dagegen, neben Propionsäureester, 35,53% *α-Propionylpropionsäureäthylester* vom Kp_{755}. 196,5 bis 197,5°, dessen Konstitution durch die B. von *Diäthylketon*:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 + H_2O = (C_2H_5)_2CO + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH$$

bei 4-stdg. Kochen mit 10%ig. KOH sichergestellt wurde. — Die Rk. zwischen *α*-Brompropionsäureester und Magnesium ist demnach wie folgt zu formulieren:

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5 + Mg = CH_3 \cdot CH(MgBr) \cdot COOC_2H_5;$$

a) $2\,CH_3 \cdot CH(MgBr) \cdot COOC_2H_5 =$

$$CH_3 \cdot CH(MgBr) \cdot C(OMgBr)(OC_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 \xrightarrow{+2H_2O}$$

$$2\,MgBr(OH) + CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(OC_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5 \cdot OH}$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5;$$

b) $CH_3 \cdot CH(MgBr) \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + Br \cdot Mg(OH)$.

Nach dem gleichen Schema wurden aus *α-Brombuttersäureester* neben Buttersäureäthylester 40,5% *α-Butyrylbuttersäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, erhalten; Kp_{755}. 222,8—223,4°; lieferte bei der Verseifung *Di-n-propylketon*. — Aus *α-Bromisobuttersäureester* und Magnesium wurden, neben Isobuttersäureäthylester, sogar 67,3% *α-Isobutyrylisobuttersäureester* (*α,α,γ,γ-Tetramethylacetessigester*), $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, erzielt; $Kp_{745,5}$. 202,5 bis 203°; bei der Verseifung entstand *Diisopropylketon*. — Bei der Einw. von Benzaldehyd auf die äth. Lsg. der Magnesiumverb. aus *α*-Bromisobuttersäureäthylester bildete sich eine Verb. $C_{15}H_{18}O_3$; Krystalle aus Benzaldehyd; F. 134—135°; enthält weder Carbonyl-, noch Hydroxylgruppen; Chromsäure oxydiert zu Benzoesäure und Diisopropylketon; beim Kochen mit KOH entstehen Benzaldehyd und Diisopropylketon. Die Verb. ist demnach *α,α,γ,γ-Tetramethyl-δ-phenyl-δ-oxypropionylessigsäurelacton* und entsteht nach dem Schema:

$$(CH_3)_2C(MgBr) \cdot C(OMgBr)(OC_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5 + C_6H_5 \cdot CHO =$$

$$C_6H_5 \cdot CH(OMgBr) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OMgBr)(OC_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5 \xrightarrow{+2H_2O}$$

$$2\,MgBr(OH) + C_6H_5 \cdot \underset{OH}{CH} \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)(OC_2H_5) \cdot \underset{C_2H_5O \cdot CO}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{-2C_2H_5 \cdot OH}$$

$$C_6H_5 \cdot \underset{O}{CH} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot \underset{CO}{C}(CH_3)_2.$$

Aus *α-Bromisovaleriansäureäthylester* und Magnesium entstanden, neben Isovaleriansäureäthylester, 60,3% der Theorie *α-Isovalerylisovaleriansäureäthylester*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$; $Kp_{755,5}$. 237,2—237,4°; gibt beim Kochen mit KOH *Isovaleron*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 589—94. 7/3. [7/1.] Kiew. Organ.-chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

H. Kiliani, *Über Digitoxonsäure*. Zur Identifizierung der *Digitoxonsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4040; C. **1906**. I. 338), die ebenso wie ihr Lacton und ihre Salze nicht in krystallinischem Zustande erhalten worden sind, eignet sich das *Phenylhydrazid*, $C_{12}H_{18}O_4N_2$. Zu seiner Darst. oxydiert man Digitoxose mit Br, dampft die vom HBr befreite Lsg. ein, löst den erhaltenen Sirup in absol. A. und fügt Phenylhydrazin hinzu. Auf Zugabe von Ä. scheidet sich das Phenylhydrazid in Nadeln vom F. 123° aus; sll. in W. und verd. A., sl. in absol. A., fast unl. in Ä.; $[\alpha]_D$ = —17,1° (1,0222 g in 15,2 ccm W.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 656. 7/3. [24/2.] Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Fouard, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke und über die Existenz einer vollständigen Lösung dieser Substanz.* Wenn man eine Pseudolösung von Stärke bei 80° herstellt und durch eine Kollodiummembran filtriert, so erhält man eine klare Lsg. mit 2,74% Stärke (ausgehend von einer 5%ig. Pseudolsg). Diese filtrierte Lsg. verhält sich gegenüber dem Lichtstrahl, bei der Kataphorese, bezüglich der Viscosität als wahre, nicht als kolloidale Lsg. Die Vergleichszahlen für die Viscosität sind:

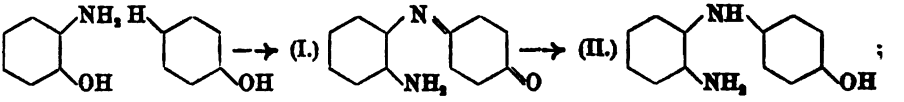
Destilliertes W.	106 Sek.	1% wahre Stärkelsg. . . .	119 Sek.
1%ig. Zuckerlsg.	113 „	Kolloidale Stärkelsg. . . .	1320 „

Während die Hydrolyse mit 10%ig. HCl bei der natürlichen Stärke in 6 Stdn. unvollendet ist, vollzieht sie sich bei einer gleich konzentrierten, filtrierten Lsg. in 5 Minuten vollständig. Beim Stehen der Lsg. fallen Stärkekörner allmählich aus, die beim Aufkochen sich wieder lösen. Die Labilität der Stärkemoleküle in der Lsg. zeigt sich auch in der Zunahme der optischen Drehung nach $^1/_4$-stdg. Kochen, wenn man die Konzentration durch Zusatz von W. verringert. Vf. nimmt an, daß in der gewöhnlichen Stärkelsg. die verschiedenen Molekülaggregate miteinander im Gleichgewicht stehen, und daß durch die Filtration gegen eine Kollodiummembran dieses Gleichgewicht gestört wird, indem die wirklich löslichen Moleküle aus dem System entfernt werden. (Cf. nachfolgendes Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 285—87. [10/2.*].) LÖB.

L. Maquenne, *Über die Eigenschaften der reinen Stärke.* Die von FOUARD (cf. vorsteh. Ref.) dargestellte wirklich l. Stärke hat Vf. bereits vor 10 Jahren (Ann. Chim. et Phys. [8] **9**. 1906) unter dem Namen *Amylose* beschrieben. Er faßt aber die B. der l. Stärke nicht als Folge eines heterogenen Gleichgewichtes auf, sondern schließt aus dem Eintreten der Blaufärbung mit J in der festen Stärke, einer Erscheinung, die aber nur der Amylose zukommt, daß letztere in der Stärke vorhanden ist. Die von FOUARD beobachteten Ausscheidungen aus den Lsgg. der Stärke werden als Pseudokrystallisationen oder Polymerisationen aufgefaßt und, wie früher, als Retrogradationen bezeichnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 317—18. [17/2.*].) LÖB.

Carl G. Schwalbe, *Zur Kenntnis der Hydro- und Hydratcellulosen.* (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2166—72. — C. **1908**. I. 239.) HÖHN.

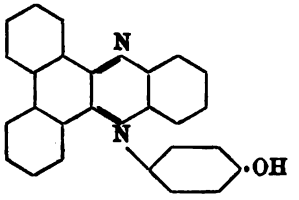
Fritz Ullmann und **Matsuo Fukui**, *Über o-Amino-p-oxydiphenylamin.* Bei der Oxydation für sich liefert *o-Phenylendiamin* in saurer Lsg. Diamino- u. Aminooxyphenazin (ULLMANN, MAUTHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4302; **36**. 4026; C. **1903**. I. 344; **1904**. I. 293), in neutraler Fl. mit AgO oder PbO_2 dagegen das unbeständige, sich leicht zu o-Azoanilin polymerisierende o-Benzochinondiimin; Vff. haben nunmehr das Verhalten bei der *Oxydation* mit Braunstein in *Gegenwart von Phenol* untersucht. Hierbei entstand eine indophenolartige Substanz (I.?), die sich leicht zum 2-Amino-4'-oxydiphenylamin (II.) reduzieren ließ:



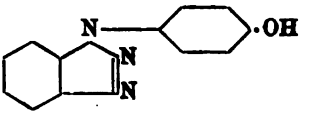
das o-Phenylendiamin zeigt mithin ein ganz analoges Verhalten wie nach WITT und KOECHLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 355) die entsprechende p-Verb. — Zu einer aus 16 g $KMnO_4$ hergestellten Braunsteinpaste wurde unter stetem Umrühren

bei 5—10° eine Lsg. von 5,4 g o-Phenylendiamin und 5 g Phenol in 250—300 ccm W. langsam zufließen gelassen; die Fl. färbte sich violett u. schied das entstehende *p-Benzochinon-o-aminophenylimid* (I.?) in kupferglänzenden Krystallen aus; nach Ablauf einer Stunde wurde dann mit Schwefelnatrium reduziert, die alkal., sich an der Luft rasch wieder blau färbende Lsg. filtriert, der Rückstand mit verd. N_2S-Lsg. + etwas Hydrosulfit nachgewaschen u. das Filtrat mit $NaHCO_3$ ausgefällt. Das *2-Amino-4'-oxydiphenylamin* (II.) krystallisiert aus verd. A. in flachen Nadeln, die sich an der Luft etwas bräunen; F. 149,5°; ll. in Eg., A., sd. Bzl.; swl. in W., kaum l. in Lg.; die Lsg. in verd. HCl färbt sich mit $FeCl_3$ rot, dann violett, die alkal. Lsgg. scheiden infolge von Luftoxydation zunächst Indophenol ab, letzteres verschwindet aber bald wieder, und die blaue Fl. wird mißfarbig. — Mit *Phenanthrenchinon* in etwas HCl enthaltender Eg.-Lsg. kondensiert sich das Aminooxydiphenylamin zu einem Flavindulinderivat, dem *N-p-Oxyphenylphenophenanthrasoniumchlorid* (III.); dunkelbraune Nadeln aus h., sehr verd. Essigsäure; die gelbe Lsg. in mit Essigsäure angesäuertem W. färbt sich mit verd. Laugen dunkel und setzt dann einen grünen Nd. ab, der von mehr Alkali wieder gel. wird; Lsg. in A. gelb, in konz. H_2SO_4 weinrot, beim Verdünnen mit Wasser gelb. — Nitrat, $C_{30}H_{17}O_4N_3$. Rötliche Kryställchen; in W. viel schwerer l. als das Chlorid. — Beim Zufügen von Nitrit zu einer eisgekühlten, HCl-haltigen Lsg. der Base II. fällt das *N-p-Oxyphenylasiminobenzol* (IV.) in grauen Flocken aus; Krystalle aus

III.



IV.



Bzl.; F. 170°; gut l. in A., Aceton, unl. in W., Lg.; Lsg. in verd. NaOH farblos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 624—26. 7/3. [19/2.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

J. Herzog und **V. Hâncu**, *Darstellung diphenylierter Säureamide durch Einwirkung von Diphenylharnstoff auf Säuren.* Aus Diphenylharnstoffchlorid und SS. erhält man aromatische Säureamide nach:

$$R\cdot CO\cdot OH + CO\cdot N(C_6H_5)_2\,Cl = R\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2 + HCl + CO_2.$$

Taucht man ein mit Steigrohr versehenes Kölbchen mit Benzoesäure und dem dreifachen Gewicht Pyridin und Diphenylharnstoffchlorid (mol. Mengen) in sd. W. bis die CO_2-Entw. beendet ist, so erhält man *Benzoesäurediphenylamid*, $C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$; rein weiße Krystalle aus A., F. 179—180°. — Das analog dargestellte *Zimtsäurediphenylamid*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$, bildet rein weiße Krystalle aus A.; F. 156—157°. Wird durch 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. KOH in der Druckflasche auf 100° verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 636—37. 7/3. [18/2.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

J. Herzog u. **V. Hâncu**, *Quantitative Bestimmung der Phenolhydroxylgruppen.* Die Darst. der Urethane aus Diphenylharnstoffchlorid und Phenolen (vgl. HERZOG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1831; C. **1907**. II. 46) sowie deren Verseifung kann zur

quantitativen Best. der Phenolhydroxylgruppen dienen. Die Gewichtsmenge des wegen seiner Unlöslichkeit in W. restlos gewinnbaren Diphenylamins gestattet einen sicheren Rückschluß auf die vorhandenen OH-Gruppen. Die Fehlergrenze schwankt zwischen $\pm 1\%$. Die Analyse allein gibt, zumal bei hochmolekularen Phenolen, keinen sicheren Anhalt; sie muß vielmehr durch die quantitative Ermittlung des bei der Verseifung abgespaltenen Diphenylamins ergänzt werden. Man erhitzt etwa 1 g des Phenolurethans mit überschüssigem alkoh. KOH in der Druckflasche 1 Stde. auf 100° und destilliert mit Wasserdampf. Nach 1—2 Tagen hat sich das Diphenylamin klar abgeschieden; es wird auf einen bei 30° getrockneten Filter zur Wägung gebracht. Trotzdem dasselbe nicht rein ist (F. 35—37°), erzielt man einwandfreie Resultate, wie eine tabellarische Zusammenstellung mehrerer Analysen zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 638—39. 7/3. [18/2.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

Herbert Marsden und **Frederic Stanley Kipping**, *Organische Derivate des Siliciums.* IV. Teil. *Sulfonierung von Benzyläthylpropylsilicyloxyd und Benzyläthyldipropylsilicium.* (Forts. von Journ. Chem. Soc. London **91**. 717; C. **1907**. II. 43.) *Benzyläthylpropylsilicyloxyd*, $C_{24}H_{26}OSi_2 = [(C_7H_7)(C_2H_5)(C_3H_7)Si]_2O$, entsteht neben dem Silicol bei der Einw. von W. auf Benzyläthylpropylsilicylchlorid, farbloses Öl, Kp_{25}. ca. 256°, Kp_{35}. 271—272°, unl. in W., mit organischen Mitteln mischbar. Bei seiner Sulfonierung mit H_2SO_4 oder Chlorsulfosäure erhält man Gemische von SS., aus denen durch fraktionierte Krystallisation der Ammonium- und l-Menthylaminsalze die *Benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäure* isoliert werden konnte, die früher auch aus dem Silicol erhalten wurde; da nun die Oxyde beständiger sind als die Silicole, und daher eine Zerlegung des ersteren bei der Sulfonierung sehr unwahrscheinlich ist, so ist durch diese B. die Konstitution der Disulfosäure bewiesen. *Phenylbenzyläthylpropylsilicium* wird durch Chlorsulfosäure in derselben Weise verändert wie durch H_2SO_4, so daß auch hier zunächst die Phenylgruppe abgespalten wird, ehe die Sulfonierung eintritt.

Benzyläthyldipropylsilicium, $C_{15}H_{26}Si$, aus dem Vorlauf der Isolierung des Benzyläthylpropylsilicylchlorids u. Magnesiumpropylbromid im Überschuß bei 130° in 2 Stdn., farbloses Öl, Kp. 280°, Kp_{50}. 178°. Bei der Einw. von Chlorsulfosäure in Chlf. entsteht *Benzyläthyldipropylsiliciumsulfosäure*; l-Menthylaminsalz, $C_{32}H_{57}O_5NSSi + 2H_2O$, Tafeln aus PAe., F. 62,5—63°, 135° (wasserfrei), unl. in W., sll. in organischen Mitteln, $[\alpha]_D = -14{,}9°$ (0,589 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); es ist dem Salz der dl-Benzylmethyläthylpropylsiliciumsulfosäure so ähnlich, daß letzteres kaum ein partiell rac. Salz sein dürfte. *Cinchonidinsalz*, Prismen aus verd. A., F. 191—192°, wl. in k. Essigester und Ä., unl. in PAe., W., l. in anderen Mitteln, $[\alpha]_D = -69{,}3°$ (0,4797 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); *saures Cinchonidinsalz*, aus dem neutralen durch methylalkoh. HCl, Nadeln aus wss. Aceton, F. 222—224°. *Chininsalz*, farblose Nadeln aus Essigester + PAe., F. 175°, ll. in Essigester, A., Aceton, Ä., Bzl., unl. in PAe., W., $[\alpha]_D = -112{,}3°$ (0,216 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); *saures Chininsalz*, farblose Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 223—224°, l. in Chlf., unl. in Essigester, Aceton, Ä.

Durch fraktionierte Dest. der Nebenprodd. von der Darst. des Phenyläthylsiliciumchlorids wurden Diphenyläthylsilicylchlorid, Triphenylsilicylchlorid und Triphenylsilicol erhalten. *Diphenyläthylsilicylchlorid*, $C_{14}H_{15}ClSi = (C_6H_5)_2(C_2H_5)SiCl$, rauchende Fl., Kp_{115}. 240°, Kp_5. 206—208°. — *Diphenyläthylsilicyloxyd*, $C_{28}H_{30}OSi_2 = [(C_6H_5)_2(C_2H_5)Si]_2O$, aus dem durch Zers. von Diphenyläthylsilicylchlorid durch W. entstehenden Silicol beim Stehen über H_2SO_4, farblose, rhombische Tafeln aus wss. Methylalkohol, F. 65—66°, ll. in A., wl. in k. Chlf., Ä., PAe., Bzl. — *Triphenylsilicylchlorid*, $C_{19}H_{15}ClSi = (C_6H_5)_3SiCl$, farblose Prismen aus PAe., F. 110—111°;

wird durch W. sehr leicht zers. — *Triphenylsilicol*, $C_{18}H_{16}OSi$, Prismen aus Ä. + PAe., F. 150,5—151,5° (unkorr.). — *Triphenyläthylsilicium*, $C_{20}H_{20}Si$, aus Triphenylsilicylchlorid und Äthylmagnesiumbromid bei 130° in 3 Stdn., rhombische Prismen aus PAe., F. 76°, ll. in PAe., Ä., Chlf., Bzl., wl. in A., unl. in W. — *Triphenylmethylsilicium*, $C_{19}H_{18}Si = (C_6H_5)_3(CH_3)Si$, analog dargestellt, Krystalle aus PAe., F. 67—67,5°. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 12. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 198—210. Februar. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

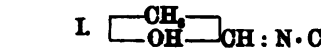
O. Hinsberg, *Über Isomeriefälle bei Disulfiden*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2427; C. **1906**. II. 1004.) Vom *p,p₁-Dithioacetamilid*, $\left(C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot COCH_3\\ S\end{matrix}\right)_2$ läßt sich noch eine dritte, sehr stabile Form erhalten, wenn man die bei 215° schmelzende (*β*-) Modifikation in Lsg. (Eg.) dem direkten *Sonnenlicht* aussetzt. Das hierbei neben anderen Verbb. als Hauptprod. entstehende *γ-Dithioacetamilid* — die *β*-Verb. wird im Sonnenlicht vollständig aufgezehrt — zeichnet sich durch Löslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln vor den beiden Isomeren aus. Es geht bei der Reduktion mit derselben Leichtigkeit wie die *β*-Verb. in 2 Mol.-Gewichte p-Acetaminothiophenol, $C_6H_4(SH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, über, ist also ein echtes Disulfid und von der gleichen Strukturformel wie die *β*-Verb. Daß *β*- u. *γ*-Verb. nicht etwa tautomer sind nach $NH\cdot CO\cdot NH_2$ und $N:C(OH)\cdot CH_3$, erhellt daraus, daß sie bei der Verseifung zwei verschiedene Dithioaniline liefern. — *Benzyldisulfid* geht bei der Belichtung in eine ihm recht ähnliche, aber doch deutlich verschiedene Verb. über, welche der Vf. *β-Benzyldisulfid* nennt; es liefert bei den Reduktionen mit der gleichen Leichtigkeit wie das Ausgangsmaterial Benzylmercaptan; beide Verbb. sind daher strukturidentisch. Diese Verschiedenheit strukturidentischer Formen läßt sich wohl nur durch Annahme von *Raumisomerie* erklären. Die Fähigkeit, bei Belichtung in raumisomere Formen überzugehen, scheint eine allgemeine Eigenschaft der *organischen Disulfide* zu sein.

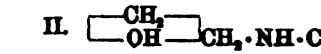
Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil und das Original. — *γ-Dithioacetamitid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 + H_2O$; entsteht auch aus p-Acetaminothiophenol und $FeCl_3$ bei 30°, ferner neben anderen Prodd., wenn man Diacetylaminophenylmercaptan, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$, in Eg.-Lsg. bei Ggw. von wenig Jod dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Krusten oder krystallinisches Pulver, verliert das Krystallwasser bei 130°, wobei es gelb gefärbt zurückbleibt; die wasserhaltige Verb. schm. bei 120—122° zu einer dicken, gelben Fl., aus welcher bei ca. 130° Gasbläschen entweichen; reichlich l. in k. Methylalkohol, A. und Eg., kaum l. in Bzl., Chlf. etc.; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 + 7 Vol. H_2O) ein *neues Dithioanilin*, gelbliches Pulver. — *Pseudodithioacetanilid*, $C_{12}H_{16}N_2S_2(COCH_3)_2$; ist in dem in Methylalkohol unl. Teil des belichteten *β*-Dithioacetanilids enthalten. Nädelchen (aus A.), F. 160°, Nadeln (aus Eg.), F. 162°; beide Präparate enthalten Krystallalkohol, bezw. Krystalleisessig, welche entweichen, wenn man auf 130° erhitzt. Die hierbei erhaltene Substanz ist gelb gefärbt, wl. in Methylalkohol u. Eg., l. in A., spurenweise l. in W., Ä. u. Bzl., geht mit Essigsäure, Al-Pulver u. wenig HCl nicht in p-Acetaminothiophenol über, sondern in ein auch in h. W. wl. Mercaptan, das sich in NaOH auflöst u. in verd. alkoh. Lsg. mit Bleiacetat eine gelbe Fällung gibt; die Reduktion erfolgt, im Gegensatz zu *β*-Dithioacetanilid, schwierig und langsam; wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. H_2O) zu einer stark gelben Base verseift, die ein krystallisierendes farbloses Sulfat gibt.

β-Benzyldisulfid, $C_{14}H_{14}S_2$, entsteht bei Belichtung von Benzyldisulfid in Eg. mit oder ohne Jod; kleine, farblose Blättchen (aus Methylalkohol oder A.), Nadeln oder zugespitzte Prismen (aus Essigsäure); F. 69—70°; etwas leichter l. in A. u. Eg. als das bisher bekannte (*α*-) Benzyldisulfid; wird bei kurzem Erwärmen mit A. und

NaOH in die α-Verb. umgewandelt. — Krystallisiert man den in A. ll. Anteil des belichteten α-Benzyldisulfids einmal aus absol. Methylalkohol um, so enthält das Prod. annähernd 1 Mol. Krystallmethylalkohol; offenbar ist das Gemenge von α- u. β-Benzyldisulfid der Träger dieses Krystallalkohols, denn bei weiterem, drei- bis viermaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ist die Erscheinung gleichzeitig mit den niedrig schmelzenden Verunreinigungen verschwunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 626—34. 7/3. [20/2.] Freiburg i/Br.) BLOCH.

O. Anselmino, *Reduktionsprodukte Schiffscher Basen.* Durch Reduktion von *o-Oxy-m-methylbenzalanilin* (I.) mit Zinkstaub u. Eg. bei mittlerer Temperatur oder mit Na und sd. A., sowie durch Kochen des entsprechenden Benzylalkohols mit Anilin erhält man *o-Oxy-as-m-xylylanilin*, $C_{14}H_{15}ON$ (II.); Nädelchen aus Lg.;



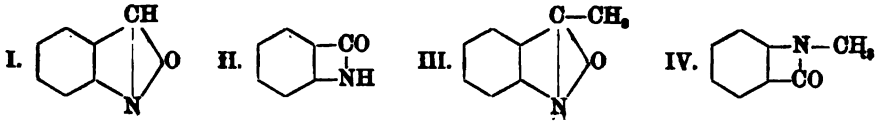


F. 101°; ll. in A., Bzl. — Durch Digestion mit Acetanhydrid entsteht das *N-Acetylderivat;* Nadeln aus Lg.; F. 102°. — *Di-o-oxy-m-methylhydrobenzoindicarbonhydrid*, $C_{16}H_{14}O_2$ (III.), aus dem durch Spaltung von I. regenerierten Oxyaldehyd bei tagelanger Einw. von Eg. und Zinkstaub auf dem Wasserbade; Nädelchen aus A.; F. 172°. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Eg. oder bei längerem Aufbewahren erhält man eine Modifikation vom F. 194°; dieselbe ist beständig gegen sd., alkoh. NaOH und löst sich mit blutroter Farbe in H_2SO_4. — Beim Behandeln von I. in Ä. mit Aluminiumamalgam bildet sich *Di-o-oxydi-m-methyldianilinodibenzyl*, $C_{28}H_{32}O_2N_2$; derbe, harte Krystalle; F. 169°; wl. in k. Ä. — Durch Acetylierung der beiden Phenolhydroxyle und der beiden basischen Reste entsteht das *Tetraacetylderivat*, $C_{36}H_{36}O_6N_2$; F. 262°; swl. in Bzl. — *Dianilinodibenzyl*, $C_{26}H_{24}N_2$ (IV.),

durch Reduktion von *Benzalanilin* in Ä. mit Aluminiumamalgam; Blättchen aus Methylalkohol; F. 139°; sll. in Bzl.; swl. in Lg.; geht bei häufiger fraktionierter Krystallisation aus A. in eine zweite Modifikation über; Nädelchen; F. 164°; wl. in A. — *Diacetanilinodibenzyl*, $C_{30}H_{28}O_2N_2$, gewinnt man durch Einw. von Acetylchlorid; nicht krystallisierbar; zers. sich oberhalb 300°; ll. in Chlf., Eg., A.; unl. in Bzl. — *Dibenzanilinodibenzyl*, $C_{40}H_{32}O_2N_2$, durch Einw. von Benzoylchlorid, Nädelchen aus Chlf. und Bzl.; sublimiert weit über 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 621—23. 7/3. [18/2.] Greifswald. Chem. Inst.) JOST.

Gustav Heller, *Über die Konstitution des Anthranils. Zusammenfassende Darstellung.* (Fünfte experimentelle Abhandlung.) (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 516; C. 1905. I. 243.) Vf. gibt zunächst eine ausführliche Übersicht über die früheren Arbeiten zur Aufklärung der Konstitution des *Anthranils*, die einer der beiden Formeln I. oder II. entsprechen muß. Die Formel II. ergibt sich aus seiner Beziehung zur Anthranilsäure, während Formel I. dem Zusammenhang mit o-Hydroxylaminobenzaldehyd besser gerecht wird. Vf. wendet sich schließlich gegen die Argumentation von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 819; 37. 966; C. 1903. II. 35; 1904. I. 1078) zugunsten der Formel I. Hierüber muß auf das Original verwiesen werden. Die vorliegende Arbeit beweist experimentell, daß die von BAMBERGER durch Reduktion von o-Nitroacetophenon erhaltene Verb., die die Formel III. haben muß, kein Analogon des Anthranils ist. Die BAMBERGERsche Verb. ist daher nicht als *Methylanthranil*, sondern als *Methylanthroxan* zu bezeichnen.

Das eigentliche Methylanthranil (IV.) ist noch nicht bekannt. Vf. hält demnach für das Anthranil die Formel II. für richtig.



Mit **Otto Nötzel** wurde die vergleichende Oxydation des *Anthranils* und des *Methylanthroxans* studiert. Setzt man zu einer Lsg. von 30 g Kaliumbichromat in 400 g W., 265 g HNO_3 (19,5%) und bei 75° tropfenweise 5 g Anthranil, so entsteht *o-Azoxybenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$. Fast farblose, flache Prismen aus W. F. 246° unter Zers. — *Dimethylester*, $C_{16}H_{14}O_5N_2$. Mit Dimethylsulfat in sodaalkal. Lsg. Farblose (nicht goldgelbe, wie angegeben) Nadeln aus Methylalkohol. F. 116—117°; ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Lg. Oxydiert man Methylanthroxan unter gleichen Bedingungen, so entstehen nur harzige Prodd. Wenn man dagegen 6 g Kaliumdichromat in 80 g W. mit 25 g H_2SO_4 (16,3%) und 25 g HNO_3 (19,5%) u. dann bei 40—50° mit 1 g Methylanthroxan versetzt, so entsteht *o-Nitrosoacetophenon*, $C_8H_7O_2N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO$. Gelbe Prismen aus Bzl.; wl. in A., Ä., Chlf., sll. in Eg. Bei 128° Dunkelfärbung. F. 129° unter Zers.; l. in h. Alkali unter Grünfärbung und B. von Azoxyacetophenon. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. entsteht Methylanthroxan zurück.

Benzoyliert man 2 g Anthranil in 40 g Pyridin bei —10° mit 12 g Benzoylchlorid, so entstehen ca. 10% *Benzoylanthranil*. Das Hauptprod. der Rk. ist ein chlorhaltiger, harziger Körper. Unter den gleichen Bedingungen wird Methylanthroxan von Benzoylchlorid angegriffen. Aus *Anthroxansäure* konnte durch Erhitzen keine einheitliche Substanz, besonders aber kein Anthranil und keine Isatosäure erhalten werden. — *Anthranilnitrosamin*, $C_7H_4O_2N_2$, 1,2 g Anthranil in 15 g 23%iger Salzsäure werden bei —15° mit 0,7 g Natriumnitrit behandelt. Nadeln aus Chlf. + PAe. Unbeständig. Es enthält anscheinend 1 Mol. H_2O. — *Methylanthroxan* reagiert nicht mit Phenylhydrazin und wird in Pyridinlsg. von Benzoylchlorid nicht angegriffen. Auch mit Chlorkohlensäureäther reagiert Methylanthroxan im Gegensatz zu Anthranil nicht. Wss. Natronlauge wirkt nicht auf Methylanthroxan ein, Jodmethyl nur in der Hitze und unter Verharzung. Im Gegensatz zu Anthranil reagiert Isatin mit Blausäure unter B. von *Hydrocyanisatin*, $C_9H_6O_2N_2$. Farblose Krystalle aus Aceton + Lg.; wl. in Bzl., ll. in A. und Ä. Wird durch sd. W. unter Rückbildung von Isatin gespalten. Verliert auch beim Erhitzen HCN und zeigt den F. des Isatins. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 145—71. 6/2. Leipzig. Lab. f. angewandte Chem. von E. BECKMANN.) POSNER.

Gustav Heller, *Über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung.* Vf. hat früher (J. f. prakt. Ch. [2] **76**. 58; C. **1907**. II. 1406) gefunden, daß Benzoldiazoniumlsg. mit Anthranil *Phenoltrisazobenzol* liefert. Es zeigte sich nun, daß dieselbe Verb. entsteht, wenn man an Stelle von Anthranil andere Basen, wie Chinolin, Methylanthroxan u. a. nimmt. Das bei der Zers. von Benzoldiazoniumlsg. entstehende Phenol wird durch diese Basen ebenso wie durch freies Alkali zur Aufnahme von drei Azogruppen veranlaßt. Hydroxylionen scheinen also die Azokuppelung in einzelnen Fällen zu befördern, bezw. den weiteren Eintritt einer Azogruppe zu veranlassen.

Phenoltrisazobenzol. 12 g Anthranil werden mit 600 g W. verrührt, mit einer Lsg. von 30 g Soda in 200 g und unter Eiskühlung mit Diazoniumlsg. aus 9,3 g Anilin versetzt und 24 Stdn. unter Kühlung gerührt. Ebenso wie Anthranil wirken

Methylanthroxan und Chinolin. Am besten entsteht Phenoltrisazobenzol, wenn man 3 Mol. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol. Phenol (9,3 g Anilin, 3,1 g Phenol, 550 ccm Fl.) bei Ggw. von 4 Mol. NaOH kombiniert. Bei Ggw. größerer Mengen NaOH tritt die B. von Phenoltrisazobenzol immer mehr zurück. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 189—92. 6/2. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von E. BECKMANN.) POSNER.

Frank Tutin, *Die Konstitution des Umbellulons.* III. SEMMLERs Konstitutionsbeweis für das *Umbellulon* (S. 462) stützt sich im wesentlichen auf Umsetzungen des β-Dihydroumbellulons. Das von SEMMLER für dessen Darst. verwendete, durch Fraktionierung des äth. Öles von Umbellularia californica gewonnene Umbellulon war nun sicher nicht einheitlich. Denn einmal hat das über das Semicarbazidosemicarbazon gereinigte Umbellulon $\alpha_D = -37°$, SEMMLER dagegen $\alpha_D = -31° 30'$ (im 1 dcm-Rohr), und ferner liefert das nur durch Fraktionierung gereinigte Keton bei der Reduktion mit Natrium und A. ein Gemisch von Alkoholen $C_{10}H_{16}O$ u. $C_{10}H_{18}O$. Oxydiert man nun dieses Gemisch mit Chromsäure zum sog. β-Dihydroumbellulon, so erhält man ein Keton $C_{10}H_{16}O$, wobei aber der A. $C_{10}H_{16}O$ offenbar völlig zerstört wird. Das *Semicarbazon dieses β-Dihydroumbellulons* bildet Krystalle aus A., F. 150°, den auch SEMMLER angibt; fraktioniert man aber dieses Material aus Essigäther, so erhält man schließlich ca. 30% desselben in Nadeln, F. 204°, swl. in Essigester. Das hieraus regenerierte Keton ist nun gegen Brom gesättigt und offenbar die Stammverb. von SEMMLERs Benzalverb. Die leichter l. Anteile des Semicarbazons liefern ein Keton, das Br in Chlf. entfärbt. *β-Dihydroumbellulon* ist also ein Gemisch, so daß der Name besser zu streichen wäre. Und SEMMLER hat höchst wahrscheinlich die Homotanacetondicarbonsäure aus einem Bestandteil dieses Gemisches erhalten, der gar nicht mit Umbellulon verwandt ist. Auf jeden Fall ist es falsch, β-Dihydroumbellulon als ein an der Doppelbindung reduziertes Umbellulon aufzufassen, da für das α-Dihydroumbellulon diese Beziehung zum Umbellulon sicher nachgewiesen ist. Schließlich müßte das *Tetrahydroumbellulon* mit dem Menthon identisch sein, wenn SEMMLERs Formel richtig wäre, was ebenfalls nicht zutrifft. SEMMLERs Unterss. können also nur für ein Keton in Betracht kommen, das neben Umbellulon im Umbellulariaöl vorkommt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 23—24. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 252—60. Februar. London. E. C. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

Martin Onslow Forster und **Henry Holmes**, *Studien in der Camphanreihe.* Teil 25. *Einwirkung von Diazomethan auf die beiden Modifikationen des Isonitrosocamphers.* (Vgl. FORSTER, Journ. Chem. Soc. London **87**. 232; C. **1905**. I. 1322.) Bei der Einw. von Diazomethan auf den stabilen *Isonitrosocampher* in Ä., entsteht der N-Methyläther desselben, während der labile durch weniger als 1 Mol. Diazomethan nur in die stabile Form umgelagert wird. Völlig abweichend hiervon verhalten sich die beiden *Bensaldoxime;* Vorverss. haben ergeben, daß die Antiform durch Diazomethan in den O-Methyläther übergeführt wird, die Synform aber unverändert bleibt.

Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Isonitrosocampher in Gegenwart von Natriumäthylat. Man übergießt 50 g Isonitrosocampher mit einer Lsg. von 6,5 g Natrium in 400 ccm A. und fügt zur entstehenden dunkelroten Lsg. 47 g p-Nitrobenzylchlorid, in 100 ccm A. suspendiert, wobei die Farbe über grün in dunkelblau übergeht; beim Kochen wird die Flüssigkeit braun u. scheidet in 2—3 Stdn. einen Nd. ab: *Verb.* $C_{17}H_{20}O_4N_2$, bräunliche Prismen aus A., F. 175°; $[\alpha]_D = 123°$ (0,2694 g in 25 ccm Chlf.); bei kurzem Erhitzen auf F. entsteht p-Dinitrostilben, F. 280—285°. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch eine geringe Menge der *Verb.*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, kanariengelbe Tafeln aus A., F. 214°,

$[\alpha]_D$ = —65,3° (0,5737 g in 25 ccm Chlf.); die Drehung vermindert sich beim Stehen der Lsg am Licht. Beim Eindampfen der eingeengten Lsg. bleibt ein rotes, zähes Öl zurück, das, in Methyl-, Äthyl- oder Isobutylalkohol gel., durch Basen blau gefärbt wird; in Ä., Bzl., Chlf., PAe., Phenol tritt diese Farbenänderung nicht ein; durch SS. wird die Farbe wieder aufgehoben. — Arbeitet man mit p-Nitrobenzylbromid, so erhält man neben diesem Öl nur noch p-Dinitrostilben; in Ggw. von trocknem Silberoxyd erzeugt das Bromid eine isomere *Verb.*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$, farblose Prismen, F. 114°, $[\alpha]_D$ = 138° (0,3502g in 25 ccm Chlf.); das farbengebende Öl ist das einzige Prod., wenn in dieser Rk. das Bromid wieder durch das Chlorid ersetzt wird.

Formaldehyd reagiert mit Iminocampher in Ä. in Ggw. einer geringen Menge S. unter B. einer Substanz, die in alkoh. Lsg. durch Alkali fuchsinrot wird; durch Ä. wird aus dieser Lsg. ein fester unbeständiger Körper gefällt, der durch verd. H_2SO_4 in Campherchinon, Formaldehyd und Ammoniak zerlegt wird. — 100 g Isonitrosocampher, 13 g Natrium, in 500 ccm A. gel., und 95 g Äthyljodid werden 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt; nach dem Abtreiben des O-Äthyläthers mit Wasserdampf fällt Na_2CO_3 den *N-Äthyläther des Isonitrosocamphers*, $C_{12}H_{19}O_2N$, gelbliche Krystalle, F. 57°, ll. in k. W., weniger l. in h. W., ll. in organischen Mitteln; $[\alpha]_D$ = 248,1° (0,3116 g in 25 ccm Chlf.). Die N-Alkyläther des Isonitrosocamphers und Campherchinon werden durch Wasserstoffsuperoxyd zu Camphersäure oxydiert. Keiner der beschriebenen Verss. hat Resultate ergeben, die die Aufklärung des Unterschiedes zwischen den beiden Isonitrosocamphern fördern könnten. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 8—9. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 242—52. Februar. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

L. Bouveault und **G. Blanc**, *Neue Derivate des Camphenilons; seine Konstitution.* Das durch Zers. des Reaktionsprod. aus Camphenilon und Na-Amid (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2577; C. **1906**. II. 878) mit W. erhältliche *Dihydrocampholenamid* geht beim Behandeln mit Brom in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Methylat in das *Urethan*, $C_9H_{15}\cdot NH\cdot COOCH_3$, Kp_{17}. 148°, erstarrt mit der Zeit zu farblosen Krystallen, F. 26°, über:

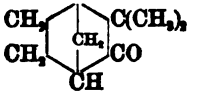
$$C_9H_{15}\cdot CO\cdot NH_2 + 2Br + 2CH_3ONa = C_9H_{15}\cdot NH\cdot COOCH_3 + CH_4O + 2NaBr.$$

Durch Einw. von überschüssiger alkoh. Kalilauge bei 120° wird das Urethan in Carbonat und *Apocamphenylamin* (*Aminoapocamphenylan*), $C_9H_{15}\cdot NH_2$, verseift. Farblose Fl. von eigenartigem Geruch, Kp. 149°, absorbiert energisch CO_2 unter B. eines krystallinischen Carbonats; *Harnstoff*, F. 163°. Das Chlorhydrat dieses Amins zers. sich unter dem Einfluß von $NaNO_2$ in N und Apocamphenilol:

$$C_9H_{15}\cdot NH_2\cdot HCl + NaNO_2 = NaCl + 2N + H_2O + C_9H_{15}OH.$$

Dieses *Apocamphenilol*, $C_9H_{15}OH$, Fl., Kp_{17}. 81—82°, wird durch CrO_3 zu *Apocamphenilon*, Fl. von sehr charakteristischem Geruch, Kp_{17}. 78—79°, D^4_4. 0,921, oxydiert.

Dieses Apocamphenilon (*Semicarbason*, F. 198°, *Dibensalderivat*, gelbe Krystalle, F. 143°) ist identisch mit *β-Isopropylcyclopentanon*, $CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2$. Hieraus folgt, daß das Apocamphenilol nichts anderes als *β-Isopropylcyclopentanol*, das Apocamphenylamin nichts anderes als *β-Isopropylcyclopentylamin* und das Dihydrocampholenamid nichts anderes als das *Amid der β-Isopropylcyclopentanoncarbonsäure* ist. Die B. dieses Amids aus Camphenilon und Na-Amid läßt sich ohne weiteres erklären, wenn dieses Keton die von WAGNER vorgeschlagene nebenstehende Konstitution besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 233—36. [3/2.*]) DÜSTERB.



Max Kuntze, *Das ätherische Öl von Cardamine amara L.* (Vgl. K. Feist, Apoth.-Ztg. 20. 832; C. 1905. II. 1430.) Vf. erhielt bei der Behandlung des Öles mit alkoh. Ammoniak in der Hauptsache *d-Butylthioharnstoff* neben einer geringeren Menge eines in rosettenförmigen Drusen vom F. 159° krystallisierenden Körpers. Letzterer Körper besteht möglicherweise aus Benzylthioharnstoff, was auf eine Beimengung des Krautes von Lepidium sativum zum Ausgangsmaterial hindeuten würde. Vf. wird seine Unterss. an völlig reinem Material von Cardamine amara wiederholen. (Arch. der Pharm. **245**. 657—59. 18/1. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Max Kuntze, *Das ätherische Öl von Brassica rapa var. rapifera Metzger.* Das in den äußeren Partien der weißen Rübe, auch Wasserrübe genannt, enthaltene äth. Öl lieferte bei der Behandlung mit alkoh. NH_3 *Phenyläthylenthioharnstoff*. Das Öl entsteht in der Rübe erst aus einem Glucosid unter dem Einfluß von W. (Arch. der Pharm. **245**. 660—61. 18/1. Breslau. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Leuchtenberger, *Über das Harz von Pinus Jeffreyi Murr.* Das von seinem aus Heptan bestehenden KW-stoff zum größten Teil befreite Harz bildet braune, glasige Stücke von stark orangeähnlichem Geruch, l. in A., Ä., Bzl., Eg., CCl_4, Pyridin und PAe. Die äth. Harzlsg. wurde nacheinander mit 1%ig. Ammoniumcarbonat- und Sodalsg. erschöpft und der Rückstand sodann durch Wasserdampf vom äth. Öl befreit. — Die durch Ausschütteln der äth. Harzlsg. mit 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. erhältliche S. ließ sich durch alkoh. Bleiacetatlsg. in die ein in A. unl. Bleisalz bildende *α-Jeffropininsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. 160—161°, Ausbeute 4%, und die ein in A. l. Bleisalz bildende *β-Jeffropininsäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. 81—82°, Ausbeute 9%, zerlegen. Das Gleiche war der Fall bei der durch Ausschütteln mit 1%ig. Sodalsg. erhältlichen *α-Jeffropinolsäure*, $C_{14}H_{20}O_2$ oder $C_{14}H_{22}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. 117—118°, Ausbeute 35%, u. der *β-Jeffropinolsäure*, $C_{14}H_{20}O_2$ oder $C_{14}H_{22}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. 77—78°, l. in Toluol nur zu 38%, in PAe. nur zu 65%, Ausbeute 38,2%. Sämtliche 4 SS. sind einbasisch. Die Jeffropinolsäuren schließen sich am nächsten an die Silveolsäure u. die Jappopinitolsäure an, die Jeffropininsäuren sind Homologe der Palabieninsäure. Das äth. Öl, Ausbeute 0,6%, Kp. 208°, besaß einen kräftigen Orangengeruch, verharzte aber an der Luft. Das Resen, Ausbeute 10,4%, ließ sich nicht in analysenreiner Form erhalten. (Arch. der Pharm. **245**. 701—7. 18/1. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

B. Tollens, *Über das Gummi der Myrrhe. Bemerkung zu der Abhandlung von O. von Friedrichs über das Myrrhengummi.* Im Anschluß an die erwähnte Arbeit von Friedrichs (Arch. der Pharm. **245**. 427; C. **1907**. II. 1912) weist Vf. darauf hin, daß er vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hauers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3312; C. **1903**. II. 1167) aus den Prodd. der Hydrolyse des Myrrhengummis nicht nur mit Wahrscheinlichkeit, sondern mit Gewißheit Galaktose, Arabinose u. Xylose erhalten habe. (Arch. der Pharm. **246**. 70. 18/2.) DÜSTERBEHN.

E. Noelting und **K. Philipp**, *Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbbasen.* Wie besonders aus Arbeiten von Baeyer und Villiger (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2848; C. **1904**. II. 774) bekannt ist, können die den *Triphenylmethanfarbstoffen* (s. B. I.) entsprechenden *Basen* in 2 Formen auftreten; einer ungefärbten, zweifellos als Carbinol (II.) aufzufassenden, und einer farbigen, chinoid gebauten, deren Konstitution jedoch noch nicht in allen Fällen aufgeklärt ist. Enthalten die betreffenden Farbstoffe unsubstituierte Aminogruppen, so scheinen die in Ä. mit gelbbrauner Farbe l., sich leicht polymerisierenden Farbbasen unter Abspaltung von 1 Mol.

H_2O entstehende Iminoverbb. (III.) zu sein; ist die NH_2-Gruppe monoalkyliert, so

I. $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : N(CH_3)_2$ (Cl)

II. $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$

III. $\left[(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : NH\right]_x$

kann man neben den farblosen Carbinolbasen wiederum um $1H_2O$ ärmere Iminobasen (IV.) isolieren, die in diesem Fall jedoch monomolekular und in reiner Form darstellbar sind; bei den Triphenylmethanfarbstoffen mit Dialkylaminogruppen sind bisher nur die farblosen Carbinolbasen (Typus II.) sicher bekannt, doch ist hier die Existenz isomerer gefärbter Chinonimoniumbasen (V.; event. auch VI.:

IV. $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : N\cdot R$

V. $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : N(R)(R)$ (HO)

VI. $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : N(R)(R)$ (OH)

vgl. Gomberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1878; C. 1907. II. 57) von Hantzsch und Osswald (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 280; C. 1900. I. 595) bereits wahrscheinlich gemacht worden. — Zur weiteren Klärung dieser Fragen haben Vff. nach den Angaben des DRP. 27 789 das *Michlersche Keton* mit *Dimethyl-α-naphthylamin* bei Ggw. von $POCl_3$ kondensiert, wobei das von ihnen kurz als „*Naphthoblau*" bezeichnete *Chlorid des Hexamethyltriaminodiphenylnaphthylcarbinols* entsteht:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\rangle CO + H\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2 \text{ — (VII.) } (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\rangle C\langle C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2 \text{ (OH)}$$

$$\xrightarrow{POCl_3} \text{(VIII.) } (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\rangle C : C_{10}H_6 : N(CH_3)_2 \text{ (Cl)}.$$

Durch Behandeln der tiefblauen Schmelze mit Alkali bildet sich die zugehörige *Farbbase* $C_{29}H_{32}N_2(OH)$ (IX.); dunkelgrün schimmernde Krystalle aus Xylol; F. 260 bis 261°; Lsgg. in Ä. u. Xylol dunkelrotbraun, in A. rotviolett; schüttelt man die Ä.- oder Bzl.-Lsg. mit eiskalter, verd. HCl, so färbt sich dieselbe sofort blau. — Als die Farbbase nicht aus Xylol, sondern aus Ä. umkrystallisiert wurde, resultierten farblose Nädelchen, die schon bei 153° schm., ebenfalls die Formel $C_{29}H_{32}N_2(OH)$ hatten u. sich in Ä. farblos lösten; diese Substanz dürfte mithin das *Carbinol* VII. sein. — Die aus beiden Basen sich unter der Einw. von SS. zurückbildenden Salze sind wie das Chlorid VIII. in W. sll. und unterscheiden sich hierdurch scharf von den entsprechenden Derivaten des Farbstoffs aus Michlerschem Keton u. Monomethyl-*α*-naphthylamin; dagegen sind die Nüancen, mit welchen die beiden Farbstoffe Seide, Wolle und tannierte Baumwolle anfärben, einander sehr ähnlich: sie liegen zwischen denen des Viktoriablaus R u. B. — Durch Reduktion des „Naphthoblaus" erhält man die *Leukoverb.* $C_{29}H_{34}N_2$ (X.), die auch durch Kondensation von

IX. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\rangle C : C_{10}H_6 : N(CH_3)_2$ (OH)

X. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\rangle C\langle C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2$ (H)

Michlerschem *Hydrol* mit Dimethyl-*α*-naphthylamin darstellbar ist; weiße, bei 172° schm. Nädeln; durch Oxydation mit Chloranil liefern sie den Farbstoff VIII. zurück. — Daß letzterer die chinoide Bindung nicht etwa in einem der Benzolkerne (Formel XI.) enthält, folgt daraus, daß bei 3-tägigen Erhitzen mit verd. H_2SO_4 aus ihm glatt die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen werden (Eintritt der Spaltung am chinoiden Kern!).

Unter dem Namen „*Neuviktoriablau*" oder „*Viktoriablau R*" findet sich das aus

MICHLERschem *Keton* durch Kondensation mit *Monoäthyl-α-naphthylamin* oder durch Oxydation der entsprechenden Leukobase hergestellte *Chlorid des Monoäthyltetramethyltriaminonaphthyldiphenylcarbinols* (XII.) im Handel; in W. swl., grüne

XI. $\frac{(CH_3)_2N\cdot C_{10}H_6}{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4}>C:C_6H_4:\underset{Cl}{N(CH_3)_2}$ XII. $\frac{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4}{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4}>C:C_{10}H_6:\underset{Cl}{N<\frac{H}{C_2H_5}}$

Nadeln, die beim längeren Erwärmen mit H_2SO_4 ebenfalls glatt in das zur Darst. verwendete Keton und die Base $C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ zerfallen. — Läßt man die Lsg. des Farbstoffs in verd. Essigsäure in KOH einfließen oder tropft KOH in die h., alkoh. Lsg. ein, so erhält man das rotbraune *Imid* XIII. das, aus Ä. umkrystallisiert, bei 192,5° schm. und sich in diesem mit orangegelber Farbe l. — Durch Behandeln des Farbstoffs mit überschüssigem Ammoniak ergibt sich dagegen das um 1 Mol. H_2O reichere farblose *Carbinol* XIV.; Nadeln, deren Lagg. in Ä., Bzl. etc.

XIII. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C_{10}H_6:N\cdot C_2H_5$ XIV. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$

ebenfalls ungefärbt sind. Beim Erhitzen färbt sich die Carbinolbase von etwa 150° ab rot und wird bei 159—162° fl.; bei Anwendung eines auf 160° vorgewärmten Bades wird der F. bei 167—170° gefunden. — Eine weit glattere Rückbildung des Imids findet beim kurzen Erhitzen mit Glycerin bis zum Sieden statt, wobei sich die Lsg. blau färbt, beim Zufügen von Alkali aber farblos wird und dann beim Eingießen in W. das Imid ausscheidet. — Als eine eisgekühlte Lsg. des *Farbstoff*chlorids mit 5%ig. Natriummethylatlsg. vermischt wurde, entstand der *Monäthyltetramethyltriaminonaphthyldiphenylcarbinolmethyläther*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OCH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$; farblose, büschelförmig verwachsene Nädelchen aus Bzl. und Lg.; F. 178°; wird von verd. SS. unter Rückbildung des Farbstoffs verseift. — Der entsprechende *Äthyläther*, $C_{31}H_{37}ON_3$, wurde durch 1-stdg. Kochen des Farbstoffchlorids mit Natriumäthylatlsg. gewonnen; etwas gelbliche, kugelige Krystallgebilde aus Ä.; F. 153°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 579—85. 7/3. [7/2.] Mülhausen. Chemieschule.) STELZNER.

Charles Watson Moore u. **Jocelyn Field Thorpe**, *Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen.* VI. Teil. *Bildung von Derivaten des Hydrindens aus o-Phenylendiacetonitril.* o-Phenylendiacetonitril (I.) geht beim Erwärmen seiner alkoh. Lsg. in Ggw. von etwas Natriumäthylat vollständig in α-Cyan-β-iminohydrinden (II.) über. Letzteres erweist sich als eine echte Iminoverb., da es durch Hydrolyse in α-Cyan-β-hydrindon (III.) verwandelt wird und mit HNO_2 keinen

I. $C_6H_4<\frac{CH_2\cdot CN}{CH_2\cdot CN}$ II. $C_6H_4<\frac{CH_2}{CH(CN)}>C:NH$ III. $C_6H_4<\frac{CH_2}{CH(CN)}>CO$

Stickstoff abspaltet. Wird aber das Nitril in die entsprechende Carbonsäure (IV.) oder deren Ester und Amid übergeführt, so geht gleichzeitig die Iminogruppe in die Aminogruppe über; diese Amine sind wahre Basen, und nichts spricht dafür, daß sie etwa auch noch als Imine reagieren könnten (vgl. ATKINSON, THORPE, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1906; C. **1907**. I. 728). α-Cyan-β hydrindon (III.) ist ein Keton u. gibt bei der alkal. Methylierung α-Cyan-α-methyl-β-hydrindon (V.),

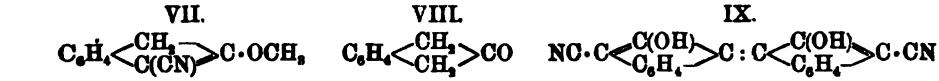
IV. $C_6H_4<\frac{CH_2}{C(CO_2H)}>C\cdot NH_2$ V. $C_6H_4<\frac{CH_2}{(CH_3)C(CN)}>CO$ VI. $C_6H_4<\frac{CH_2\cdot CO_2H}{CH(CH_3)\cdot CO_2H}$

das bei der Hydrolyse zu o-Phenylenessigpropionsäure (VI.) aufgespalten wird; bei

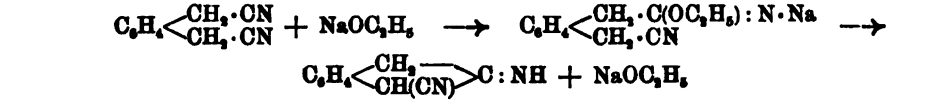
der Einw. von Methylsulfat entsteht aber 3-Cyan-2-methoxyinden (VII.) und entsprechende O-Derivate werden, unabhängig von der Alkylierungsmethode, bei der Äthylierung ausschließlich erhalten. Es scheinen hier besondere sterische Verhältnisse vorzuliegen, welche bedingt sind durch den Raum, der den am α-Kohlenstoff stehenden Substituenten zur Verfügung steht. So können H und CN oder auch CH_3 und CN zusammen am α-Kohlenstoff stehen, soll aber ein größeres Radikal an die Stelle von H treten, so tritt die Verschiebung zum benachbarten Kohlenstoff ein. Dieselbe Anschauung kann auch zur Erklärung der Umwandlung des Imins in Amin bei der Umformung der CN-Gruppe in die größeren Gruppen $\cdot CO \cdot NH_2$, $\cdot CO_2H$ und $\cdot CO_2C_2H_5$ dienen, da doch bei den großen Unterschieden in den Eigenschaften dieser Gruppen deren chemische Natur keine ausreichende Erklärung zuläßt.

2-Aminoinden-3-carbonsäure (IV.) geht bei der Dest. ihrer Lsg. in verd. H_2SO_4 mit Wasserdampf in β-Hydrindon (VIII.) über, wobei wahrscheinlich β-Iminohydrinden als Zwischenprod. auftritt. In alkal. Lsg. wird α-Cyan-β-iminohydrinden durch den Luftsauerstoff zu Bis-1-cyan-2-oxyinden (IX.) oxydiert, was der B. des

VII. VIII. IX.



Indigos aus Indoxyl entspricht. Alle Derivate des β-Hydrindons lösen sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Zum Unterschied von allen bisher dargestellten Iminonitrilen (ATKINSON, THORPE, l. c.) bildet β-Imino-α-cyanhydrinden kein Na-Derivat, so daß bei seiner B. die katalytische Wrkg. des Natriumäthylats deutlicher zutage tritt als bei den früheren Fällen, in denen das entstehende Iminonitril eine entsprechende Menge des Katalysators vernichtete. Es wird daher wohl richtig sein, alle analogen Rkk. nach dem Schema:



zu formulieren.

Experimentelles. *o-Phenylendiacetonitril* (I.) entsteht beim Eintragen von fein verteiltem ω,ω'-Dibrom-o-xylol (Darst. nach ATKINSON, THORPE, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1687; C. **1907**. II. 2053) in eine sd. alkoh. Lsg. von KCN, das in 10% Überschuß angewendet wird; nach Zusatz von W. zieht man mit Ä. aus; Prismen aus A., F. 60°; unter 18° bildet es eine labile Form in Nadeln, welche leicht in die stabile übergeht. — *o-Phenylendiacetamid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CONH_2)_2$, aus dem Nitril beim Stehen seiner Lsg. in der 5-fachen Menge konz. H_2SO_4, Nadeln aus W., F. 198°, swl. in A.; gibt beim Kochen mit KOH *o-Phenylendiessigsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, Krystalle aus W., F. 150°. — *β-Imino-α-cyanhydrinden*, $C_{10}H_8N_2$ (II.), aus 10 g o-Phenylendiacetonitril in 40 ccm A. beim 1-stünd. Kochen mit 1 ccm einer Lsg. von 1 g Na in 10 ccm A. in einer H-Atmosphäre, fast farblose Prismen aus h. A., F. 193°, sublimiert beim Erhitzen, ll. in h. A., wl. in k. A., Bzl., unl. in W.; gibt mit konz. H_2SO_4 in Ggw. einer Spur eines Oxydationsmittels (Selensäure) eine blaue Lsg.; Phenylhydrazin erzeugt das Phenylhydrazon des α-Cyan-β-hydrindons (s. unten). — *3-Cyan-2-äthoxyinden*, $C_{13}H_{11}ON$, aus dem Imin beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit $^1/_2$ Vol. konz. H_2SO_4, farblose Nadeln aus A., F. 84°, Kp_{25}. 212°. — *Bis-1-cyan-2-oxyinden*, $C_{20}H_{10}O_2N_2$ (IX.), roter, amorpher Nd. aus der Lsg. des K-Salzes durch HCl, sublimiert zum Teil beim Erhitzen, zers. sich aber weitgehend, ohne zu schm.; unl. in allen Mitteln; l. in kaustischen und

kohlensauren Alkalien: K-Salz, $K_2 \cdot C_{10}H_8O_3N_2$, entsteht beim Durchleiten von Luft durch eine alkoh. Lsg. von β-Imino-α-cyanhydrinden, die ein Äquivalent KOH enthält, bei 50°, tiefblaue Nadeln, unl. in k. W., ll. in sd.; die NH_4- und Na-Verb. sind leichter löslich.

α-Cyan-β-hydrindon, $C_{10}H_7ON$ (III.), aus 10 g des Imins beim Kochen mit 200 ccm W. und 50 ccm kons. HCl in 10—15 Min. farblose Tafeln aus verd. A. oder Eg., F. 172° (Zers.); ll. in Alkalicarbonaten; gibt mit H_2SO_4 eine blaue, mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{13}N_3$, aus dem Keton beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eg., Nadeln aus Alkohol, F. 187° (Zers.). K-Salz, $K \cdot C_{10}H_8ON$, krystallinischer Nd. aus der alkoh. Lsg. des Ketons durch alkoh. KOH, farblose Tafeln aus A., ll. in A.; das Na-Salz ist viel weniger löslich; Ag-Salz, $Ag \cdot C_{10}H_8ON$, weißer Nd. aus der Lsg. des K-Salzes durch $AgNO_3$. — *O-Benzoylderivat*, $C_{17}H_{11}O_2N$, farblose Nadeln aus A., F. 123°. — Bei 12-stünd. Kochen mit überschüssigem, wss. KOH geht α-Cyan-β-hydrindon in o-Phenylendiessigsäure über. — *3-Cyan-2-methoxyinden*, $C_{11}H_9ON$ (VII.), aus dem Keton und Methylsulfat oder Methylalkohol u. H_2SO_4, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 88°, Kp_{25}. 195°; beim Kochen mit verd. HCl wird das Keton zurückgebildet. — *3-Cyan-2-äthoxyinden*, $C_{12}H_{11}ON$ (s. oben) aus dem Keton durch Alkohol und H_2SO_4 oder aus den Alkalisalzen des Ketons und Äthyljodid. — *α-Cyan-α-methyl-β-hydrindon*, $C_{11}H_9ON$ (V.), aus den Alkalisalzen des Ketons und CH_3J, farbloses Öl, Kp_{25}. 187°. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{15}N_3$, gelbe Prismen aus A., F. 169°. — *o-Phenylenessigpropionsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$ (VI.) aus dem Keton bei der Hydrolyse mit ca. 3 Mol. KOH in Methylalkohol, farblose Nadeln aus W., F. 152°.

2-Aminoinden-3-carbonsäure, $C_{10}H_9O_2N$ (IV.), aus 20 g Iminonitril beim Eintragen in 200 ccm kons. H_2SO_4, gelbliche Nadeln aus A., F. 171° (Zers.), l. in h. W.; wird beim Kochen mit W. langsam unter CO_2-Entw. zersetzt; ihre Salze mit Basen und SS. werden sehr leicht hydrolysiert. Chlorhydrat, $C_{10}H_9O_2N \cdot HCl$, farblose Nadeln aus der Lsg. der S. in kons. HCl. — Neben der S. entsteht das in Alkali unl. *2-Aminoinden-3-carbonsäureamid*, $C_{10}H_{10}ON_2$, gelbliche Tafeln aus A., F. 202° (Zers.). Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}ON_2 \cdot HCl$, farblose Tafeln, wird durch W. zersetzt. — *2-Aminoinden-3-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus der S. durch A. u. H_2SO_4 oder aus 20 g Iminonitril, in 200 ccm H_2SO_4 gel., beim Erwärmen mit dem dreifachen Vol. A., gelbliche Nadeln aus A., F. 206°. Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}O_2N \cdot HCl$, farblose Nadeln; durch W. zers. Die Säure und ihr Ester liefern mit salpetriger Säure die berechnete Menge N; andere Prodd. der Rk. konnten nicht isoliert werden. — *β-Hydrindon* (VIII.) entsteht aus 30 g Aminoindencarbonsäure, in 80 g kons. H_2SO_4 und 240 g W. gel., beim Durchleiten eines kräftigen Dampfstromes durch die sd. Lsg.; farblose Nadeln, F. 58°, die sich im Gegensatz zu den Literaturabgaben als ganz beständig erweisen. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 12—14. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 165—87. Febr. Manchester. Univ.) FRANZ.

L. Rosenthaler, *Notiz über Amygdalin*. Nach Ansicht E. FISCHERS ist das Amygdalin ein Derivat der Maltose oder einer ganz ähnlich konstruierten Diglucose. — Wären die beiden Zuckerreste des Amygdalins wirklich maltoseartig gebunden, so müßte auch *Maltose* durch Emulsin spaltbar sein, was aber, wie Vf. experimentell nachweisen konnte, nicht der Fall ist. Ebenso entsteht bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin keine Maltose. (Arch. der Pharm. **245**. 684—85. 18/1. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

M. Tswett, *Über das Pigment des herbstlich vergilbten Laubes*. Die Resultate der Unterss. des Vf. lassen sich in folgendem zusammenfassen: Die vergilbten Blätter enthalten nur Spuren von den normalen Farbstoffen des grünen Blattes.

Ihre Färbung ist durch einen neuen Farbstoff (oder Farbstoffgruppe) bedingt, der vorläufig als *Herbstxanthophyll* bezeichnet wird. Derselbe verhält sich in der KRAUSschen Entmischung wie das Carotin, ist aber gleich den Xanthophyllen des grünen Blattes aus einer PAe.-Lsg. vollständig durch $CaCO_3$ adsorbierbar u. wahrscheinlich ein Zersetzungsprod. der normalen Xanthophylle (event. auch des Carotins). Die H_2O-löslichen, gelb gefärbten Stoffe, die man mittels Abkochung vergilbter Blätter in H_2O erhält, sind Kunstprodd., die an der Blattfärbung nicht beteiligt sind. Dieselben spielen aber eine Rolle bei der postmortalen Verfärbung des vergilbten Laubes. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26**. 94—101. 27/2. [26/1.] Warschau. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll.* VI. *Über krystallisiertes Chlorophyll*; von **Richard Willstätter** und **Max Benz**. (V. siehe S. 957.) Der Entdecker der Chlorophyllkrystalle war J. BORODIN (Sitzungsber. der bot. Sektion der St. Petersburger Naturforscherges. 1881; Botan. Ztg. **40**, 608). Er erhielt beim Betupfen von mkr. Schnitten grüner Blätter von verschiedenen Pflanzen mit A. und langsamem Austrocknen des Präparates unter dem Deckglas oft eigentümliche, grüne Krystalle, welche er einer bestimmten chemischen Verb. des Chlorophylls mit einem noch unbekannten Stoffe zuschrieb. N. A. MONTEVERDE (Acta Horti Petropolitani **13**. Nr. 9. 123 [1893]) spricht die Krystalle auf Grund ihrer Löslichkeitsverhältnisse und ihres Absorptionsspektrums als wirkliches Chlorophyll an. Er entledigte frische Blätter ihrer stärkeren Nerven, schnitt sie mit einer Achatscheere klein, wusch sie mit A., behandelte sie mit k. 95%ig. A., filtrierte die Alkohollsg. nach 1 Stde., verdunstete an freier Luft und befreite die sich ausscheidenden Krystalle von allen fremden Beimischungen und Farbstoffen durch destilliertes W. u. Bzl. Dieselben Chlorophyllkrystalle erhielt er beim Verdunsten der alkoh. Lsg. in einer H-Atmosphäre.

Die Vff. haben diese grundlegenden Arbeiten von BORODIN u. MONTEVERDE nachgearbeitet und ihre Angaben vollkommen bestätigt gefunden, und sie haben das Verf. der Isolierung der BORODINschen Krystalle verbessert, so daß diese nun in beliebiger Menge zu gewinnen sind. Die sehr schönen Krystalle zeigen in der Farbe der Lsgg., im Spektrum, in der Indifferenz gegen verd. SS und Alkalien, daß unverändertes Chlorophyll vorliegt. Es gelingt nun zum ersten Male, ein Chlorophyll zur Analyse zu bringen; es ist eine *Magnesiumverbindung*; die Asche beträgt 5,64% u. ist reines MgO; daraus berechnet sich unter Annahme von 1 Atom Mg im Molekül das Mol.-Gew. 716. Den Analysen entspricht am besten die Formel $C_{35}H_{49}O_7N_4Mg$, etwas abgeänderte Formeln, wie $C_{55}H_{44}O_7N_4Mg$, können jedoch nicht als ausgeschlossen gelten. Die Substanz erleidet durch die Wrkg. von Pflanzensäuren keine Veränderung; dagegen erfolgt Rk. mit anderen SS., selbst mit schwachen, unter Austritt von Mg, z. B. entsteht mit Oxalsäure Magnesiumoxalat und ein gut krystallisierendes, mit olivbrauner Farbe l. Derivat, das keine Asche mehr gibt und von den Vff. *Phäophorbin* genannt wird. Im Phäophorbin ist kein Phytol (vgl. WILLSTÄTTER, HOCHEDER; LIEBIGS Ann. **354**. 205; C. **1907**. II. 919) enthalten, es gibt bei der Verseifung überhaupt keinen wasserunl. Alkohol, auch nicht Glycerin. Da es keine sauren Eigenschaften hat, ist es entweder ein Anhydrid oder der Ester eines noch nicht ermittelten niedrigeren Alkohols. Das gilt auch für das krystallisierte Chlorophyll. Beide, dieses Chlorophyll und sein Mg-freies Derivat, werden, wie Phäophytin und amorphes Chlorophyll, durch Alkalien zu Verbb. mit Säurecharakter verseift.

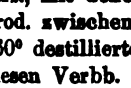
Die alkoh. Auszüge der Blätter enthalten also zwei Chlorophylle, ein krystallisiertes und ein amorphes. Die Angabe (WILLSTÄTTER, HOCHEDER, l. c.), daß das Chlorophyll aller Pflanzenklassen zwei charakteristische Merkmale aufweist: Magne-

sium und den Alkohol Phytol, ist nun dahin zu ergänzen, daß krystallisierendes Chlorophyll keine Phytolverb., das Phytolesterchlorophyll das in größerer Menge verbreitete amorphe Chlorophyll ist. Phäophytin muß immer, wenn es aus Pflanzen mit einem Gehalt von krystallisierbarem Chlorophyll gewonnen wird, Phäophorbin enthalten; dadurch werden die Schwankungen in den Phytolausbeuten bei der Verseifung erklärt. — Daß die BORODINschen Krystalle nicht erst, wie TSWETT meint, durch Einw. von A. auf natürliches Chlorophyll entstanden sind, ergibt sich daraus, daß verschiedene Pflanzen sich bei dem Krystallisationsvers. von BORODIN ungleichartig verhalten, und daß diese Krystalle auch ohne A., nur bei der Extraktion mit Ä., erhalten werden. MONTEVERDE nimmt umgekehrt an, daß bei der Behandlung der Pflanzen mit A. ein Teil des krystallisierbaren Chlorophylls Umwandlung in amorphes erleidet; in der Tat kann krystallisierbares Chlorophyll unter verschiedenen Einflüssen verderben und seine Krystallisationsfähigkeit einbüßen. Daß aber beide *Chlorophylle, amorphes und krystallisiertes*, schon in der *lebenden Pflanze* existieren, ist nun chemisch dadurch nachgewiesen, daß nur das amorphe Chlorophyll bei der Verseifung Phytol liefert.

Experimenteller Teil. Ausführlicheres siehe Original. — Die wesentlichen Änderungen der Vff. in der Darst. von krystallisiertem Chlorophyll bestehen in der Anwendung getrockneten Krautes, am besten von Galeopsis tetrahit L., an Stelle frischer Blätter, in der Überführung des Chlorophylls aus dem alkoh. Extrakt in Ätherlsg. und in der Beseitigung von Beimischungen. Die Ausbeute an reinen Krystallen beträgt 2—2,4 g pro kg trockener Blätter. Einfacher, aber unrein, erhält man das Chlorophyll, wenn man den alkoh. Auszug mit PAe. vermischt und dann mit W. versetzt. Bei der Trennung der Schichten nimmt der PAe. das amorphe Pigment auf, das krystallisierbare scheidet sich in festem Zustand mit gelben und farblosen Beimischungen aus. — Krystallisiertes Chlorophyll bildet metallisch glänzende, scharf begrenzte, sechseckige u. gleichseitig dreieckige (hexagonale, trigonal hemiedrische?) Täfelchen, bisweilen Rhomboeder, ist blauschwarz, die Pulverfarbe dunkelgrün; im durchfallenden Licht zeigen nur sehr dünne Blättchen grüne Farbe. Kleine Proben sind gut aus Methylal umzukrystallisieren; am bequemsten krystallisiert man durch Auflösen in A., Vermischen mit Ä. u. Herauswaschen des A. mit W., wobei aus der übersättigten äth. Lsg. dreieckige Täfelchen auskrystallisieren. Die Krystalle sind weich und haften stark an Glas, Papier etc.; sie sers. sich beim Erhitzen ohne F. unter Aufblähen u. Entw. von Dämpfen, die den mit HCl getränkten Fichtenspan ein wenig röten; sie sind ll. in absol. A., Holzgeist und in Aceton, swl. in Ä., l. in h. Chlf. (1 g in ca. 16 ccm) unter Veränderung, all. in h. Bzl. u. h. Dimethylacetal, ll. in h. Methylal (1 g in 40—45 ccm), fast unl. in PAe. vom Kp. 30—50°, all. in h., hochsd. Lg. (Kp. 120—160°). Die Lagg. sind rein grün, weniger blaustichig als die Lagg. des amorphen Chlorophylls und fluorescieren stark. Die Lsg. in absol. A. wird durch wenig W. nicht gefällt. Versetzt man die alkoh. Lsg. auf einmal mit viel W., so entsteht eine bläulich opalisierende, mattgrüne, kolloidale Lsg., die an Ä. fast nichts abgibt; fügt man aber etwas NaCl hinzu, so geht das Chlorophyll in den Ä. Vermischt man die alkoh. Lsg. der Krystalle mit PAe. u. bewirkt durch allmählichen Zusatz von W. die Entmischung, so bleibt das Chlorophyll anfangs in A. gelöst, dann wird es fest abgeschieden, und der PAe. färbt sich beinahe nicht. Krystallisiertes Chlorophyll ist unl. in 20%ig. HCl, reichlich l. in 30%ig. HCl, momentan und all. in kons. HCl u. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe; beim Verdünnen fallen braune Flocken aus, die mit olivbrauner Farbe in Ä. l. sind; es ist auch l. in Eg. mit olivbrauner Farbe unter Austritt des Mg, l. in kons., reiner HNO_3 mit dunkelbrauner Farbe; beim Erhitzen damit entsteht eine hellgelbe Lsg., in der kein Öl ausgeschieden ist (Unterschied vom phytolhaltigem Chlorophyll und vom Phäophytin).

Mit Alkalien schlägt die Farbe der Lsg. zuerst in Gelbbraun um u. verwandelt sich dann wieder in reines Grün; mit KOH entsteht ein in A. swl. *Chlorophyllin-K-Salz*, dem ein in A.-Ä. l. *Na-Salz* entspricht, u. das beim Waschen mit W. in die wss. Schicht geht; die alkoh. Mutterlauge des auskrystallisierten K-Salzes enthält noch das Salz eines anderen Chlorophyllins, welches ein ätherlösliches Na-Salz gibt, dessen äth. Lsg. Waschen mit W. verträgt. Mit kons. methylalkoh. KOH bei 140—200° entsteht Rhodophyllin und eine mit roter Farbe l., komplexe Mg-Verb., die aus äth. Lsg. nicht in sehr verd. NH_3 geht. Die alkoh. Lsg. gibt mit 5%ig. wss. oder alkoh. Oxalsäurelsg. *Phäophorbin*, Krystalle (aus Chlf. + A.); die Lsgg. sind olivbraun. Phäophorbin liefert komplexe Metallderivate, z. B. eine Zinkverb. (Unterschied von Phylloxanthin); in Eg. mit Zinkacetat entsteht eine blaugrüne, rot fluorescierende Lsg.; beim Erhitzen wird die Farbe tiefgrün; es wird mit methylalkoh. KOH leicht verseift zu einem Gemisch eines Phytochlorins, das reichlich in 2½%ig. HCl geht, und eines Phytorhodins, das von 9%ig. HCl gut aufgenommen wird; in basischen Eigenschaften u. Farbe stimmen diese beiden Verbb. mit Phytochlorin *e* und Phytorhodin *g* aus Gras überein. — Die Vff. geben auch das Absorptionsspektrum von krystallisiertem Chlorophyll an. (Liebigs Ann. **358**. 267—87. 29/1. 1908. [2/10. 1907.] Chem. Lab. des schweiz. Polyt. Zürich.) Bloch.

Georges Capelle, *Beitrag zum Studium der Wirkung von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe. Wirkung von Schwefel auf Acetylen; neue Synthese des Thiophthens.* Freier S bindet, wenn er auf organische Verbb. wirkt, fast immer Moleküle zusammen; es bilden sich fast immer Substitutionsprodd. und er funktioniert zweiwertig. Auch mit gut gereinigtem Acetylen gibt S bei nicht zu großer Hitze ein Substitutionsprod. und veranlaßt die Kondensation von 3 Molekülen dieses Gases unter B. von *Thiophthen*. Vermutlich bilden sich aus Acetylen zuerst hochmolekulare Körper, welche sich in bei der angewandten Temperatur stabilere Moleküle zers., mit denen S als Endprodd. Thiophthen, H_2S u. CS_2 gibt. Als ein Zwischenprod. zwischen den hochmolekularen Verbb. u. dem Thiophthen sieht Vf. ein gegen 260° destilliertes Öl an von höherer D. als W., welches 49,98% S enthält. Neben diesen Verbb. entstehen noch schwerere und sogar feste Prodd., von denen eines bei 31° schm. (Thionaphthen, Benzothiophen?). Von Thiophen hat der Vf. nicht die geringste Spur auffinden können entgegen V. Meyer und Sandmeyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 2176). — *Thiophthen*, $C_6H_4S_2$ (Formel nebenstehend), Kp. 225°; gibt mit Isatin u. H_2SO_4 prächtige Blaufärbung; krystallisiert mit CO_2-Äthermischung in glänzenden Nadeln unter Unterkühlungserscheinungen. — Pikrat, Nadeln, F. 134°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 150—54. 5/2. Inst. de Chimie générale Univ. Liège.) Bloch.

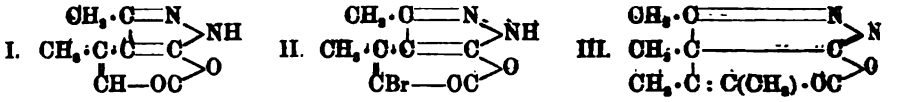


Georges Capelle, *Dibromthiophthen*, $C_8H_4Br_2S_2$. Ein Dibromthiophthen entsteht, wenn man 2 g Thiophthen in CS_2-Lsg. mit 9 g Br in CS_2-Lsg. 24 Stunden stehen läßt und dann 20 Minuten zum Sieden erhitzt, in langen, zu Büscheln vereinigten, perlmutterglänzenden Nadeln (aus sd. A.) vom F. 122,5°; es läßt sich ohne Zers. destillieren und ist ll. in h. A. und Ä.; bei mehrwöchigem Stehen nimmt es dunkelgrüne Farbe an; mit Br gibt es bei längerer Einw. *Tetrabromthiophthen* (F. 172°) und daneben ein anderes Bromid vom F. 223°, welches wohl ein Polymeres des Tetrabromthiophthens ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 154—55. 5/2. Inst. de Chimie générale Univ. Liège.) Bloch.

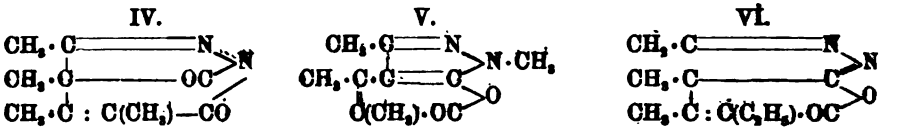
Ludwig Wolff u. **Wilh. Schreiner**, *Lactone der Pyrasolreihe.* (Vgl. Wolff u. Kopitzsch und Stollé, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3036 u. 3023; C. **1905**. II.

1327 u. 1324). Vff. haben die Konstitution der früher dargestellten, bei 230° schm. Verb. $C_8H_8O_2N_2$ (I.) als Lacton bewiesen, das gebromte Lacton (II.) u. das methylierte (analog II., an Stelle des Br ist CH_3 zu setzen) dargestellt und weitgehende Übereinstimmungen im Verhalten dieser Verbb. festgestellt. Durch k. NaOH werden sie zu den um 1 Mol. W. reicheren SS. aufgespalten, die beim Erwärmen mit HCl die Lactone regenerieren; besonders leicht bei den zu II. gehörigen SS, während bei der sich von I. ableitenden, früher beschriebenen S. (F. 145°) die Spaltung in CO_2 und Isopropylen-3-methylpyrazolon überwiegt; die drei SS. sind im Gegensatz zu den Lactonen ll. in verd. HCl.

Analog dem Azin des Acetessigesters wird durch 1—2-stdg. Erhitzen des Azins des Methylacetessigesters auf 200—230° unter Abspaltung von A. oder durch 8- bis 10-stdg. Erhitzen von 3,4-Dimethylpyrazolon mit der $2^1/_2$-fachen Menge Methylacetessigester im Rohr auf 220° ein Körper mit dem ausgesprochenen Verhalten eines Lactons erhalten, für den die Formel III. oder IV. wahrscheinlich ist; ob



hier ein, sich von der Methylenformel des Pyrazols (vergl. Knorr und Duden, Liebigs Ann. 279. 247; C. 94. II. 432) ableitendes Lacton oder ein Lactolin vorliegt, kann noch nicht endgültig entschieden werden; die Lactonformel halten Vff. für wahrscheinlicher, da sich der Lactonring schon durch k. Barytwasser aufspalten läßt. Die Formel V. bleibt außer Betracht, denn es erwies sich dies zum Vergleich dargestellte Lacton isomer mit dem obigen. Das Lacton III. wurde auch beim Erhitzen von Dimethylpyrazolon mit reinem Acetessigester, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, erhalten, nicht das dabei erwartete niedere Homologe; diese Bildungsweise ist bisher nicht aufgeklärt; die stattfindende Umlagerung dürfte in einer Wanderung der Methylgruppe bestehen. Der Methylacetessigester ist aber jedenfalls an der Rk. beteiligt, denn bei Verwendung von Äthylacetessigester entsteht das höhere Homologe (VI.).



Früher (l. c.) wurden 2 Carbonsäuren des 4-Isopropylen-3-methylpyrazolons mit den FF. 131 und 145° beschrieben. Da die eine (F. 145°) aus dem Lacton der Isopropylen-3-methyl-5-oxypyrazolcarbonsäure (F. 246°) mit k. NaOH entsteht, dieses sich aber leicht aus dem Ester (F. 186°) bildet, wurde erwartet, daß sich bei der Verseifung dieses Esters dieselbe S. (F. 145°) bilden würde. Es bildet sich aber eine andere isomere, die wegen ihrer Bildungsweise und der Spaltung in CO_2 und 4-Isopropylen-3-methylpyrazolon eine dritte Carbonsäure dieses Pyrazolenderivates darstellt. Als Ursache der Isomerie sehen Vff. die verschiedene Lage der Doppelbindung und räumliche Anordnung an.

Lacton der Isopropylenmethyloxypyrazolcarbonsäure, $C_8H_8O_2N_2$ (I.), F. 246°, *Acetylderivat* $C_{10}H_{10}O_3N_2$, aus w. Bzl. farblose Nadeln, F. 184°, unl. in verd. HCl oder NaOH; durch h. konz. HCl wird die Verb. aufgenommen; W. scheidet dann das zurückgebildete Lacton aus. — *Monobromderivat des Lactons* $C_8H_7O_2N_2Br$ (II.). Bei der Einw. von Br auf das Lacton, gelöst in wasserfreier Essigsäure oder Chlf., entsteht zuerst wahrscheinlich das Dibromadditionsprod., gelbe Krystalle, das beim Be-

tupfen mit W. oder Sodalsg. erst tiefrot, dann weiß wird u. unter Abspaltung von HBr in das Monosubstitutionsprod. übergeht; aus h. A. Nadeln, die bei ca. 218° unter Bräunung hochgehen; wl. in den gebräuchlichen Solvensien und Soda, ll. in kons. HCl, daraus durch W. fällbar. NaOH nimmt das Lacton leicht auf unter B. des Na-Salzes, Nadeln; dieses geht mit HCl wieder in das Lacton über. Bei längerer Einw. von überschüssiger 5%ig. NaOH auf das Lacton oder kurzem Erwärmen geht das Salz in Lsg., aus der HCl die um 1 Mol. W. reichere *Säure* $C_9H_9O_3N_2Br$ als feinkörnige M. fällt. F. 145° unter Bräunung u. Gasentw., wl. in W., Ä. und Chlf., ll. in verd. HCl, gibt rote $FeCl_3$-Rk., ihre Lsg. in 5%ig. HCl scheidet beim Erwärmen das Lacton aus. — *Methyliertes Lacton*, $C_9H_{10}O_2N_2$ (analog II.). B. durch Erhitzen von 1 Teil *3-Methylpyrazolon* mit 2 Tln. *Methylacetessigester*, bis schließlich auf 180° nach der Gleichung:

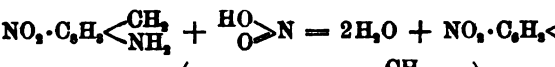
$$C_4H_6ON_2 + C_7H_{12}O_3 = C_9H_{10}O_2N_2 + H_2O + C_2H_5 \cdot OH.$$

(Dimethylacetessigester wirkt auf Methylpyrazolon bei 190° nicht ein.) Aus A. farblose, lange Nadeln, F. 253°, wl. in Ä. oder Sodalsg., zeigen keine $FeCl_3$-Rk., ll. in kons. HCl, daraus mit W. unverändert fällbar. Durch k. NaOH wird es in das swl. Salz übergeführt, das sich in Berührung mit überschüssiger Lauge in 1—2 Tagen löst und in das Salz der *Isobutylenmethylpyrazoloncarbonsäure*, $C_9H_{12}O_3N_2 + H_2O$, übergeht; die S. fällt beim Ansäuern mit Essigsäure als krystallinische M., F. 162° unter Gasentw.; das 1 Mol. Krystallwasser, das sie enthält, entweicht bei 70—80°, wobei sie sich etwas zers.; ll. in Soda und verd. HCl, wl. in Ä. u. Bzl., gibt rote $FeCl_3$-Färbung; beim Erwärmen mit 5% HCl wird sie in ihr Lacton zurückverwandelt, auch durch sd. W., doch dabei unter Abspaltung von viel CO_2. — *Dimethyliertes Lacton*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (V.). B. durch Erhitzen von Dimethylpyrazolon mit Methylacetessigester auf 150—180°, aus h. A. lange Nadeln, F. 181°; swl. in k. NaOH; beim Erwärmen damit wird es zers. Das *1,3-Dimethylpyrazolon* wurde nach den Angaben von KNORR (vgl. MEDER, Dissertation, Jena 1901) durch Kochen von Methylhydrazinsulfat und Acetessigester in einer Lsg. von Na in Methylalkohol dargestellt; ll. in W.; aus Chlf. umkrystallisiert, F. 100—105°. — Das Lacton ist isomer mit dem *Lacton der Isobutylendimethyloxypyrazolcarbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (IV.). B. vgl. die Einleitung. Aus viel sd. W. lange, weiße Nadeln, F. 178°, ll. in kons. HCl, swl. in Ä. und Sodalsg.; NaOH löst es nur langsam auf, sofort beim gelinden Erwärmen unter B. des Salzes der *Säure* $C_{10}H_{14}O_3N_2$; da dieselbe sehr leicht in das Lacton übergeht, konnte sie nicht isoliert werden; ihr Ba-Salz $(C_{10}H_{13}O_3N_2)_2Ba$ bildet Prismen, ll. in W.; es zeigt rote $FeCl_3$-Färbung. Seine wss. Lsg. scheidet beim Ansäuern mit HCl oder Einleiten von CO_2, rasch beim Erwärmen, das Lacton ab. — *Lacton der Isoamylendimethyloxypyrazolcarbonsäure*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (VI.). B. durch 8-stündiges Erhitzen von 1 Teil 3,4-Dimethylpyrazolon mit 3 Tln. *Äthylacetessigester* im Rohr auf 200—210°. Aus sd. W. lange, farblose Nadeln, F. 132°; sll. in Methylalkohol und h. W.; es wird von k. Natronlauge nur langsam, rasch in der Wärme aufgenommen; die Lsg. scheidet nach dem Aufkochen mit HCl das Lacton wieder aus.

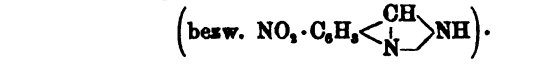
Der *Isopropylenmethylpyrazoloncarbonsäureester*, dargestellt nach dem etwas abgeänderten früheren (l. c.) Verf., der unter dem Einfluß von k. Sodalsg. unter Abspaltung von A. direkt in das Lacton (F. 246°) übergeht, wird durch kochende Natronlauge in 3-Methylpyrazolon, Aceton, A. und CO_2 gespalten, durch kalte Natronlauge dagegen verseift unter B. von *Isopropylen-3-methylpyrazoloncarbonsäure*, $C_8H_{10}O_3N_2 + 2H_2O$; sie wird mit verd. HCl in kleinem Überschuß bei 0° gefällt, ist ziemlich beständig bei 8—10°; bei 20° nimmt sie langsam an Gewicht ab, im Vakuum verliert sie rasch ihr Krystallwasser und färbt sich gelblich. Die wasserfreie S. schm. bei ca. 90° unter Gasentw.; die wasserhaltige sintert von 100°

ab, schm. bei 135—140° ziemlich klar durch u. scheidet Krystalle von *Isopropylenmethylpyrazolon* (F. 224°) aus. W. von 50—60° zers. die S. ebenfalls in diese Verb. und CO_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 550—58. 22/2. [5/2.] Jena.) BUSCH.

P. Jacobson u. **L. Huber**, *Über Bildung von Indasolkörpern aus o-methylierten Anilinbasen.* Die *B. von Indasolen beim Verkochen der Diazoverbb. aus o-methylierten Anilinen* verläuft in saurer Lsg. nach NOELTING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2556; C. **1904**. II. 656) nur dann einigermaßen glatt, wenn das betreffende Amin als Kernsubstituenten Nitrogruppen oder Bromatome enthält:

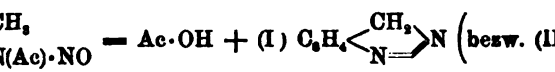


$$NO_2 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix} \rangle N = 2H_2O + NO_2 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ N \end{matrix} \rangle N$$



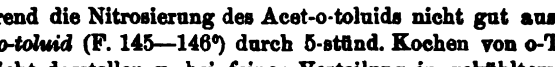
$$\left(\text{bezw. } NO_2 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH \\ N \end{matrix} \rangle NH\right).$$

Aber auch beim Fehlen von Substituenten dieser Art ist Indasolbildung beobachtet worden, wenn man die Zers. der Diazoverbb. in neutraler oder alkal. Fl. vornahm; in letzterem Falle treten nach BAMBERGER neben den Indasolen auch Arylazoindasole vom Typus III. auf. — Während aber hierbei die Ausbeuten stets so gering sind, daß diese Verff. für präparative Zwecke nicht in Betracht kommen, läßt sich ein recht glatter Übergang der o-methylierten, auch von negativen Substituenten freien Anilinbasen in Indasole dadurch erreichen, daß man die *N-Nitrosoverbb. der acylierten Amine* in wasserfreien, indifferenten Solvenzien (am besten Bzl.) zers.; hierbei wird der Acylrest als S. abgespalten:



$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ N(Ac) \cdot NO \end{matrix} = Ac \cdot OH + (I.)\ C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ N \end{matrix} \rangle N \left(\text{bezw. (II.) } C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ N \end{matrix} \rangle NH\right)$$

Das neue Verf. ist besonders für die *Darst. des Indasols* (I., bezw. II.) selbst, sowie seiner *Bz*-Methylhomologen geeignet. — Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß ein analoger Rk.-Verlauf auch bei der B. von Indasol durch Kochen von o-Diazoaminotoluol mit Essigsäureanhydrid in Bzl. (HEUSLER), sowie bei der nach NOELTING in Eg.-Lsg. besonders glatt verlaufenden Umwandlung der nitrierten o-methylierten Diazoniumsalze in die gleichen Basen anzunehmen ist, zumal nach v. PECHMANN u. FROBENIUS, bezw. WOHL bei der Acylierung von Diazokörpern — freilich in alkal. Lsg. — Acylnitrosamine entstehen.

III. 

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(N:N \cdot Ar) \\ N \end{matrix} \rangle NH$$

IV.

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} \rangle C_6H_4$$

V.

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} \rangle N$$

VI.

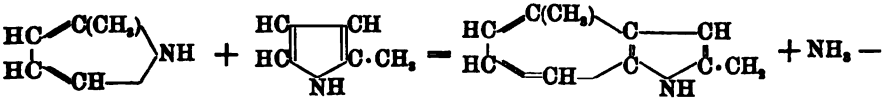
$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C_6H_4.$$

Während die Nitrosierung des Acet-o-toluids nicht gut ausführbar ist, läßt sich das *Benz-o-toluid* (F. 145—146°) durch 5-stünd. Kochen von o-Toluidin mit Benzoylchlorid leicht darstellen u. bei feiner Verteilung in gekühltem Eg. durch Einleiten von salpetriger S. auch glatt nitrosieren. Das *Benzoyl-o-tolylnitrosamin*, $C_6H_5CO \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, scheidet sich beim Ausspritzen seiner Lsg. in eiskaltem Aceton mit W. als gelbliche, krystallinische M. von safranähnlichem Geruch ab, die bei 62—63° unter Zers. schm. und beim Erwärmen auf dem Platinspatel verpufft; beim Aufbewahren färbt sich die Substanz bereits nach einigen Stunden dunkel, während farblose Nädelchen (wohl Benz-o-toluid) heraussublimieren; feuchtet man sie mit A. an und gibt alkal. α-Naphtholsg. hinzu, oder übergießt man sie mit alkal. α-Naphthylaminlsg., so tritt sofort starke Farbstoffbildung ein. Beim Stehenlassen mit k. A. oder Kochen mit A. wird unter Abspaltung des Nitrosorestes Benztoluid zurückgebildet; in trockenem Bzl. oder Chlf. erfolgt dagegen rasche Spaltung in

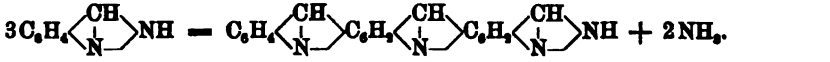
Benzoesäure und *Indazol*, von welchem man durch Ausziehen des Prod. mit verd. HCl, Ausfällen mit verd. NaOH und Umlösen aus W. 20—25% der angewendeten Nitrosoverb. in reiner Form gewinnen kann. — *Dibromindazol*, F. bei 245—246°. — Aus einer alkoh. Indazollsg. fällt $AgNO_3$ die Verb. $C_7H_5N_2Ag$ als weißen, erst gelatinösen, dann pulverig-amorphen, recht lichtbeständigen Nd. — Das Hg-Salz, $C_{14}H_{10}N_4Hg$, fiel als Krystallpulver (u. Mk. durchsichtige, meist zu Kugeln zusammengelagerte Nadeln) aus, als mit A. angeriebenes HgO zur sd. alkoh. Indazollsg. hinzugegeben wurde.

Für die Isolierung des *v-m-Xylidins* aus dem technischen Prod. haben Vff. die FRIEDLAENDERsche Vorschrift in einigen Punkten modifiziert. — *Acetyl-v-m-xylylnitrosamin*, $(CH_3CO)N(NO)\cdot{}^2C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,3}$. Gelbe, vier- u. sechsseitige Platten aus PAe.; F. 62—63°; riecht safranähnlich; kuppelt (wohl infolge sterischer Hinderung durch die beiden zum N-Atom orthoständigen Methyle) weit schwerer als andere Acylnitrosamine; wird von k. Bzl. nicht verändert, spaltet aber bei 2-stünd. Kochen mit Bzl. Essigsäure ab und liefert hierbei 20% des zur Nitrosierung benutzten Acetylderivates an *7-Methylindazol*, $C_8H_8N_2$. Pyramiden aus PAe.; F. 138°; riecht schwach jodoformähnlich; sublimiert sehr leicht in Gestalt einer wattenähnlichen M.; krystallisiert aus W. in Nadeln u. ist mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines phenolähnlichen Geruches flüchtig; gibt in salzsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ ein gelbes, krystallisiertes *Nitrosamin*. — Beim Nitrosieren des *Acet a-m-xylids* in Eg. bildete sich eine ölige, nach einiger Zeit teilweise erstarrende *Nitrosoverb.*, die ohne weitere Reinigung mit Bzl. ausgeschüttelt und nach dem Trocknen der Lsg. mit Na_2SO_4 durch halbstünd. Kochen zers. wurde. Das hierbei zu 20% der angewendeten Acetylverb. erhaltene *5-Methylindazol* schm. bei 116—117° (cf. GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 308).

Falls das Indazol in der Indiazenform I. reagierte, erschien es nicht unmöglich, analog der von JACOBSON und JANSSEN festgestellten B. von Diphenylendisulfid (IV.) beim Erhitzen von Phenylendiazosulfid (V.) durch Abspaltung des Stickstoffs *ms*-Dihydroanthracen (VI.) zu erhalten; die Verss. schlugen jedoch fehl, da die Base bei 280° partiell verkohlte, aber beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 unverändert blieb; als dann versucht wurde, die N-Entw. katalytisch durch Zugeben von Kupferpulver zu erleichtern, spaltete sich nach 6-stünd. Erhitzen auf 270—290° *Ammoniak* ab, und es resultierte eine *Base* $C_{21}H_{12}N_4$, der man vielleicht — analog der Entstehung von Indolen aus Pyrrolen:



folgende Formel geben darf:



Goldgelbe, zu Büscheln zusammengelagerte Stäbchen aus Anilin; F. 318—319° (korr.); unl. in k. A., Ä.; swl. in h. Bzl., Chlf.; ll. in sd. Pyridin und Anilin; l. in kons. HCl, doch unl. in verd. SS., sowie in Alkalien; scheidet sich aus der gelben Lsg. in kons. H_2SO_4 durch Wasseranziehung langsam in Nädelchen aus; wird beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, kons. H_2SO_4, Methyljodid oder Dimethylsulfat nicht angegriffen und verflüchtigt sich beim Schmelzen mit KOH größtenteils in Form eines gelben Dampfes. — Mit HNO_3 der D. 1,48 reagiert die Base $C_{21}H_{12}N_4$ dagegen leicht unter B. eines *Trinitroderivates* (?), $C_{21}H_9N_3(NO_2)_3$; mkr. ziegelrote Stäbchen aus Nitrobenzol, die bei 320° sintern, bei 325° aber noch nicht geschm.

sind. — Aus dem 7-Methylindazol wurde durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 230° ebenfalls ein gelbes Kondensationsprod. erhalten, das jedoch leicht verschmierte; das 5-Methylindazol lieferte hierbei überhaupt kein irgendwie in definierte Form zu bringendes Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 660—71. 7/3. [Februar.] Berlin. Lab. im Hofmannhause.) STELZNER.

R. Wolffenstein u. A. Wolff, *Über Pseudomorphosen organischer Persulfate.* Die Vff. beschreiben einen bei Pseudomorphosen organischer Verbb. noch nicht beobachteten Fall, nämlich eine intermolekulare Umlagerung *ohne Änderung der atomaren Zus.*, so daß die durch *Pseudomorphie* entstandenen Verbb. dieselbe analytische Zus. zeigen wie die Ausgangsmaterialien. Erhitzt man nämlich *saures Chininpersulfat*, indem man die Temperatur langsam von 80—120° innerhalb von 8 Tagen ansteigen läßt, so färben sich die Krystalle gelb, dann rotgelb u. schließlich rubinrot unter Beibehaltung ihres durchsichtigen, klaren Aussehens, ihrer ursprünglichen Krystallform und ihres Gewichtes; bei geringster Überhitzung aber verpufft es unter Verkohlung und Entw. von H_2S-Dämpfen. Die ursprünglich swl. Persulfatkrystalle sind in W. sll. geworden, u. die oxydierende Wirkung der Persulfatsalze ist verschwunden; auch ist das erhitzte Salz, in Lsg. gebracht, nicht wieder zum Krystallisieren zu bringen. Auch die optische Unters. durch W. MÜLLER ergab Pseudomorphie: Die Krystalle des Chininpersulfats sind doppelbrechend, anisotrop, die des Erhitzungsproduktes einfach brechend, isotrop. Ähnlich wie die Hitze wirkt das Licht, es färbt die rein weißen Krystalle gelb bis gelbrot, und die Wasserlöslichkeit nimmt stark zu. — Aus dem Erhitzungsprod. des *sauren* Chininpersulfats spaltete sich beim Erhitzen in wss. Lsg. auf 120° S ab, und es ließ sich eine um 1 Atom O reichere Base als Chinin isolieren, *Verb.* $C_{20}H_{24}O_3N_2$, swl. in Ä., F. 113—115°. — Ähnlich war beim *sauren Cinchoninpersulfat* die Pseudomorphose schon bei 60—80° nach 3—4 Tagen beendigt und ergab mit W. bei 180° eine *Verb.* $C_7H_{11}O_4N$ von annähernd gleicher Zus. wie Leiponsäure. — Pikrat der Verb.; hellgelb, amorph, F. 210°. — Der Reaktionsverlauf ist so: ein gewisser Teil des Chinins, bezw. des Cinchonins bleibt unverändert, ein anderer wird mehr oder weniger oxydiert, ein dritter sulfuriert, und schließlich ist der ganze peroxydische O verschwunden.

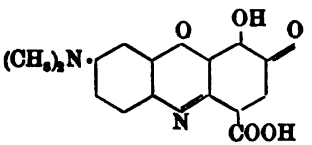
Das hervorragende Krystallisationsvermögen der Persulfate läßt sich bei den verschiedensten Alkaloiden zur Isolierung und zur Reinigung benutzen.

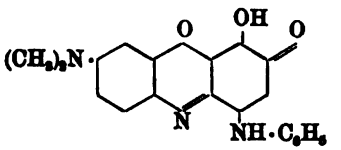
Die Vff. stellten die Persulfate dar durch Umsetzung von Kalium- oder besser Ammoniumpersulfat mit einem Salze des Chinins, resp. Cinchonins, die sauren Persulfate aus sauren Salzen, die neutralen aus neutralen Salzen. — *Saures Chininpersulfat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2S_2O_8$; aus 10 g Chininsulfat, gelöst in 1000 ccm H_2SO_4 von 0,15%, und 10 g $K_2S_2O_8$, gelöst in 1 l W.; weißgelbe, prismatische Krystalle; l. in 1270 Tln. W. von 15°. — *Neutrales Chininpersulfat*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2S_2O_8$; aus 10 g neutralem Chininchlorhydrat, gel. in 500 g W., und 5 g $(NH_4)_2S_2O_8$, gel. in 50 ccm W.; feine Krystallnädelchen, l. in 1200 Tln. W. bei 15°. — *Saures Cinchoninpersulfat*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot H_2S_2O_8 + {}^1/_2H_2O$; aus 10 g Cinchonin, suspendiert in 100 ccm W., 100 g verd. H_2SO_4, u. 10 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 100 ccm W.; seideglänzende Nädelchen, l. in 120 Tln. W. von 15°. — *Neutrales Cinchoninpersulfat*, $(C_{19}H_{22}ON_2)_2 \cdot H_2S_2O_8$; aus 10 g neutralem Cinchoninsulfat in 1000 ccm W. und 10 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 100 ccm W.; prismatische, fast farblose Krystalle, l. in 930 Tln. W. von 15°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 717—23. 7/3. [30/1.] Charlottenburg. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

Hermann Emde, *Ephedrin und Pseudoephedrin, ein Fall ungleichhälftiger Asymmetrie.* (Vgl. Arch. der Pharm. 244. 241. 269; C. 1906. II. 1342. 1420.) Vf.

versucht, die wahrscheinliche Konstitution der beiden Alkaloide u. ihre Beziehung zueinander abzuleiten, und zwar auf Grund des von FOURNEAU (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 593; C. **1907**. II. 1086) erbrachten Nachweises, daß weder im Ephedrin, noch im Pseudoephedrin die Methylimidgruppe endständig sein kann, sowie der Ergebnisse anderer Forscher, insbesondere von E. SCHMIDT u. seinen Schülern. Vf. stützt sich dabei zum Teil auf allgemein bekannte Theorien und Erfahrungen, zum Teil auf die Beeinflussung der Haftfestigkeit einer N·C-Bindung durch eine in der Nähe befindliche olefinische oder cyclische Doppelbindung. Die theoretischen Erwägungen des Vfs. führen diesen dazu, für die beiden Alkaloide die Formel $C_6H_5CH(NH\cdot CH_3)\cdot CHOH\cdot CH_3$ als die höchst wahrscheinlich richtige anzunehmen und die Isomerie des Ephedrins und Pseudoephedrins als eine Stereoisomerie zu betrachten. — Das Au-Salz des von SCHMIDT und FLAECHER (Arch. der Pharm. **243**. 73; C. **1905**. I. 931) aus Styryltrimethylammoniumchlorid über das Dibromadditionsprod. erhaltenen Chlorids $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot N(CH_3)_3Cl$ schm. nicht bei 170°, sondern bei 150—151°, es ist also identisch mit dem vom Vf. und von FOURNEAU erhaltenen Salz vom gleichen F. — Bezüglich der Einzelheiten der zumeist theoretisierenden Ausführungen muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. **245**. 662—79. 18/1. Braunschweig. Lab. f. pharm. Chem. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Eug. Grandmougin und **Ernst Bodmer**, *Zur Kenntnis des Pruneanilids.* (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 199; C. **1907**. I. 1502.) Während bei der *Einw. des Anilins auf Gallocyanin* (I.) unter Verdrängung der Carboxylgruppe

I. 

II. 

das *Gallocyananilid* der wahrscheinlichen Formel II. entsteht, verläuft die Umsetzung von *Gallocyaninmethylester* („*Prune*") u. *Gallocyaninamid* („*Cölestinblau B*", „*Correin RR*") mit Arylaminen nach der Gleichung:

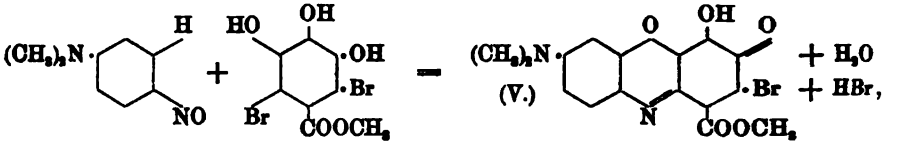
$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3\overset{\bullet}{<}{}^{O}_{N}{>}C_6H(:O)(OH)(CO\cdot OCH_3) + R\cdot NH_2 =$$
$$[\text{bezw. } (CO\cdot NH_2)]$$
$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<{}^{O}_{N}{>}C_6(:O)(NH\cdot R)(OH)(CO\cdot OCH_3) + H_2.$$
$$[\text{bezw. } (\cdot CO\cdot NH_2)]$$

Der frei werdende Wasserstoff entweicht hier jedoch ebensowenig wie bei der Kondensation von Prune mit Phenolen (MÖHLAU, KLIMMER, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 65; C. **1902**. I. 939); während er aber bei letzterer Rk. gleichzeitig mit dem substituierenden Phenolrest addiert wird, so daß z. B. bei Anwendung von Resorcin die Leukoverb. III. resultiert, reduziert er bei der Kondensation des Prunes oder Cölestinblaus mit Aminen einen Teil des Oxazinfarbstoffs zum Leukoderivat IV.,

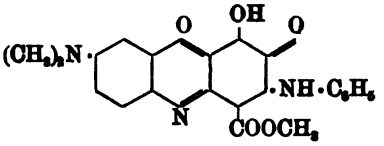
$$\text{III.}\quad (CH_3)_2N\cdot C_6H_3<{}^{O}_{NH}{>}C_6(OH)_2(CO\cdot OCH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH.$$
$$\text{IV.}\quad (CH_3)_2N\cdot C_6H_3<{}^{O}_{NH}{>}C_6H(OH)_2(CO\cdot OCH_3).$$
$$[\text{bezw. } (CO\cdot NH_2)]$$

das als solches nicht mit Aminen reagiert, sich aber durch Einblasen von Luft oder Anwendung anderer Oxydationsmittel leicht zum reaktionsfähigen Chinon reoxydieren läßt, so daß unter diesen Bedingungen die gesamte Menge des Oxazinfarb-

stoffs in Prune-, bezw. Cölestinblauanilid umgewandelt werden kann. — Die Konstitution dieser Derivate wurde durch die Beobachtung aufgeklärt, daß aus *Dibromgallussäuremethylester* und *Nitrosodimethylanilin* ein *Bromprune* (V.) erhältlich ist:



das bei der Einw. von Anilin die mit dem direkt dargestellten Pruneanilid identische Verb. VI. ergibt. — Die Rkk. des Gallocyaninmethylesters und -amids mit Anilin unterscheiden sich von ähnlichen, bereits bekannten Kondensationen der chinoid gebauten Oxazinfarbstoffe dadurch, daß hier der Aminrest in meta-Stellung zum Ringstickstoff tritt; auf diesen Umstand ist es wohl auch zurückzuführen, daß der Aminrest im Prune- und Cölestinblauanilid unter der Einw. von SS. relativ leicht wieder abgespalten wird, während z. B. das „Gallocyaninanilid" in dieser Hinsicht viel wiederstandsfähiger ist.

VI. 

VII. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 <^{O}_{N}> C_6(:O)(OH)_2(COOCH_3)$.

VIII. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 <^{O}_{N}> C_6(:O)(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3)_2(COOCH_3)$.

Werden 10 g *Prunebase* mit 70 g *Anilin* im CO_2-Strom kondensiert, so erhält man nur 6 g, beim Durchblasen von Luft aber 12 g *Pruneanilid* (VI.); die Rk. wird erleichtert durch Zugeben von salzsaurem Anilin oder Anwenden von Prunechlorhydrat. Grünglänzende, violett durchscheinende Prismen; in A. mit violetter, in viel Ä. mit roter u. in Eg. mit blauvioletter, beim Verdünnen ebenfalls roter Farbe l.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett, beim Verdünnen blau, dann rot; in verd. Alkalien wl. mit violetter, in verd. SS. mit roter Farbe l. — Der *Dibromgallussäuremethylester* hat die Formel $C_6(OH)_3Br_2(COOCH_3) + 1\,^1/_2\,H_2O$ und schm. bei 166°; bei 17-stdg. Kochen der methylalkoh. Lsg. mit *Nitrosodimethylanilinchlorhydrat* geht die gelbe Farbe der Fl. in Violett, später in Rot über, u. Natriumacetat fällt dann das *Bromprune* (V.) aus, das durch Behandeln mit wenig verd. HCl von grauen Nebenprodd. befreit werden kann. Grüne, violett durchscheinende Tafeln aus Eg.; Lsgg. in A. u. Eg. (in letzterem auch beim Verdünnen) blau, in konz. H_2SO_4 blau, in verd. SS. rot, in verd. Alkalien rotviolett; geht durch mehrstdg. Kochen mit Anilin + etwas HCl in Pruneanilid über. — Zur Umwandlung in das *Anilid*, $C_{23}H_{22}O_4N_4$, mußte beim „*Cölestinblau B*" („*Correin RR*") mit der 7-fachen Menge Anilin unter Luftdurchleiten 6 Stdn. erwärmt werden. Grüne Krystalle aus Eg.; Lsg. in A. blauviolett, in Eg. blaugrün, in sehr viel Ä. rötlichviolett, in konz. H_2SO_4 fuchsinrot, in verdd. SS. weinrot, in verd. Alkalien (nur spurenweise l.) blauviolett. — Als Pruneanilid in viel A. mit etwa der 4-fachen Menge konz. H_2SO_4 24 Stdn. erwärmt wurde, färbte sich die anfangs blauviolette Lsg. grün, u. Natriumacetat fällte dann einen braungelben Leukokörper aus, der sich durch Oxydation mit Luft zum *Oxyprune* (VII.) oxydieren ließ. Grüne Krystalle; Lsg. in Eg. blauviolett, in A. rotviolett, in viel Xylol fuchsinrot, in konz. H_2SO_4 grün, beim Verdünnen gelbbraun, in Alkalien rot, beim Neutralisieren blau. — Die Verb. ist ein ausgesprochener Beizenfarbstoff, der auf Chrombeize ein schönes, grünstichiges Blau

erzeugt. — Durch Verestern mit Benzolsulfochlorid gewinnt man das *Oxyprunedibensolsulfonat* (VIII.), das durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit u. starke rote Fluorescenz seiner Lsgg. ausgezeichnet ist. Tafeln aus Xylol, grüne Nadeln aus Essigester; in verd. SS. swl., in Alkalien unl.; die blaue Lsg. in kons. H_2SO_4 wird beim Verdünnen rot und zeigt nach längerem Stehen wieder die grüne Farbe des Oxyprunes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 604—11. 7/3. [13/2.] Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.) STELZNER.

M. Siegfried und **C. Neumann**, *Über die Bindung von Kohlensäure durch amphotere Aminokörper. 3. Mitteilung.* In früheren Mitteilungen (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 85; **46**. 402; C. **1905**. I. 1140; **1906**. I. 451) ist der Beweis erbracht worden, daß Aminosäuren und andere amphotere Aminokörper Kohlensäure bei Ggw. von Erdalkalien oder Alkalien unter B. von Salzen der Carbaminosäuren entionisieren. In weiteren Unterss. über die Carbaminork. wurde das Verhältnis der aufgenommenen Moleküle CO_2 zu den Atomen N der Verb., der Quotient $\frac{CO_2}{N}$ für eine Reihe Verbb. festgestellt. Setzt man $\frac{CO_2}{N} = \frac{1}{x}$, so gibt x an, wieviel Atome N auf 1 Molekül aufgenommenes und abspaltbares CO_2 kommen. Dies ist bei $x = 1$ gleich 1, wie z. B. beim Glykokoll, das quantitativ in das Salz der Glykokollcarbonsäure übergeführt wird; beim Arginin hingegen, bei welchem nur die Aminogruppe der Seitenkette (und diese quantitativ) reagiert, ist $x = 4$, der Quotient $\frac{1}{4}$. — Die Best. des Quotienten ist nicht nur für Konstitutionsbestst., sondern auch zur Feststellung wertvoll, ob ein Gemenge von Eiweißspaltprodd. oder eine Verb. derselben vorliegt, da durch die Spaltung einer Peptidbindung der Quotient vergrößert wird. Auch der Verlauf von proteolytischen Spaltungen kann mit Hilfe der Best. des Quotienten, der mit fortschreitender Verdauung wächst, kontrolliert werden.

Zur Bestimmung des Quotienten werden 0,1—0,5 g der zu prüfenden Substanz in ca. 50 ccm W. gel., zu der mit Eiswasser gekühlten Lsg. einige Tropfen einer frisch bereiteten Lsg. von Phenolphthalein in Kalkwasser und ca. 10 ccm ebenfalls abgekühlte Kalkmilch (200 g Ätzkalk aus Marmor in 1 l W.). Man leitet unter stetigem Umschwenken CO_2 ein, bis der Indicator fast entfärbt ist, gibt ca. 10 ccm Kalkmilch hinzu, leitet wieder CO_2 wie vorher ein, gibt wieder ca. 10 ccm Kalkmilch hinzu und leitet wieder CO_2 ein und schüttelt nach weiterem Zusatz von ca. 20 ccm Kalkmilch kräftig durch. Während des Vers. wird gut gekühlt. Es wird abgesaugt, das klare Filtrat mit ca. 150 ccm ausgekochtem W. vermischt, zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf gewogenem Goochtiegel abgesaugt, bei 120° getrocknet. Die Gewichtszunahme gibt das gesuchte Gewicht Calciumcarbonat an. Im Filtrat wird der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Wichtig bei der Ausführung der Best. ist die Vermeidung von A., da, wie Vff. fanden, A. in großen Verdünnungen nach Einleiten von CO_2 bei Ggw. von Kalkhydrat u. nachherigem Aufkochen Calciumcarbonat liefert, infolge B. von Verbb., bei denen die CO_2 organisch gebunden ist. — Bei Ggw. von 0,05 g Methylalkohol in 100 ccm wss. Lsg. wird fast quantitativ $^1/_2$ Molekül Kohlensäure von 1 Molekül Methylalkohol aufgenommen u. beim nachherigen Kochen abgespalten. Dieser Parallelismus hört bei der Konzentration 0,3% Methylalkohol auf, so daß bei allmählich weiteren Konzentrationen weniger als $^1/_2$ Molekül CO_2 auf 1 Molekül Methylalkohol erhalten werden. Ebenso wie einwertige Alkohole verhalten sich auch mehrwertige, verschiedene Zucker und Oxysäuren. Milchsäure nimmt bei Ggw. von Kalkhydrat relativ viel CO_2 auf.

Die an verschiedenen Aminosäuren angestellten Unterss. zeigen, daß die Aminogruppe der *aliphatischen Aminosäuren* wie auch die methylierte Aminogruppe des Sarkosins quantitativ in die Carbaminogruppe übergeführt wird. Im Histidin reagiert nur die N-Gruppe des Histidins; Phenylaminoessigsäure und das Phenylalanin verhalten sich auch wie aliphatische Aminosäuren. Hingegen reagieren aromatische Aminosäuren, die den N mit dem Kern-C verbunden enthalten, wie die Aminobenzoesäuren, Phenylglykokoll nur unvollkommen. Hippursäure, Guanidin, Kreatin, Kreatinin, ferner die Säureaminogruppe in Asparagin, Harnstoff, Biuret reagieren nicht, das Arginin nur mit der Aminogruppe der Seitenkette. Primäre und sekundäre Amine reagieren quantitativ, tertiäre und quaternäre gar nicht; Glykoalbumose gibt keine Carbaminork. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 423—36. 17/2. [10/1.] Leipsig. Chemische Abt. des physiolog. Inst.) RONA.

M. Siegfried u. H. Liebermann, *Über die Bindung von Kohlensäure durch amphotere Aminokörper. 4. Mitteilung.* Im weiteren Verfolg der *Carbaminoreaktion* (vgl. vorsteh. Ref.) legten sich Vff. die Frage vor, ob die N-Atome der Peptidbindung befähigt sind, CO_2 zu addieren. Ist dies nicht der Fall, so müßte sich pro Peptidbindung um 1 größere Zahl für x des Quotienten $\frac{CO_2}{N}$ ergeben, u. bei reinen *Peptiden* aus der Zahl x die Anzahl der Peptidbindungen erkennbar sein. Wie die Unterss. zeigen, ergeben sich aus den bei verschiedenen Dipeptiden gewonnenen Werten für x die Zahlen 1,63—1,79, die beweisen, daß die Peptidbindung bis zu einem gewissen Grade reagiert. Bei den Tripeptiden ist x im Mittel 2,57, beim Tetrapeptid Triglycylglycin 3,29; auch hier reagieren also die NH-Gruppen bis zu einem gewissen Grade. — Ferner wurden Trypsinfebrinpepton α und β mit Hilfe der Carbaminork. fraktioniert; die aus den einzelnen Fraktionen gewonnenen Peptone gaben dieselben Barytsalze u. hatten dasselbe optische Drehungsvermögen. Die Werte für x liegen bei diesen Körpern zwischen den für Di- und den für Tripeptide erhaltenen Werten. Die Annahme liegt nahe, daß in diesen Peptonen noch andere als Peptidbindungen vorhanden sind, die bei der Hydrolyse gesprengt werden; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß in ihnen Hydroxylgruppen vorhanden sind, die den Wert für x unverhältnismäßig herabdrücken. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 437—47. 17/2. [10/1.] Leipsig. Chem. Abt. des physiol. Inst. der Univ.) RONA.

Franz Tangl, *Die elementare Zusammensetzung der verschiedenen Caseine. Nach Untersuchungen von* **J. Csókás**. Als Mittelwerte erhielt Vf. bei den untersuchten 6 Caseinarten die folgenden Zahlen in %:

	C	H	S	P	N	O
Kuhcasein	52,69	6,81	0,832	0,877	15,65	23,141
Büffelcasein	52,88	7,81	0,833	0,773	15,78	21,925
Schafcasein	52,92	7,05	0,717	0,809	15,71	22,794
Ziegencasein	52 90	6,86	0,700	0,760	15,48	23,300
Pferdecasein	52,36	7,09	0,528	0,877	16,44	22,705
Eselcasein	52,57	7,01	0,588	1,057	16,28	22,495

Aus den Unterss. geht hervor, daß das Casein der Einhufer (Pferd und Esel) in seiner elementaren Zus. von dem Casein der Wiederkäuer verschieden ist, ferner, daß die Caseine von phylogenetisch einander näherstehenden, zu einer Familie gehörenden Tiere auch in ihrer elementaren Zus. einander näherstehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **121**. 534—49. 3/3. Budapest. Kgl. Ung. tierphysiol. Versuchsstation.) RONA.

J. Larguier des Bancels, *Untersuchungen über die physikalischen Modifikationen der Gelatine in Gegenwart von Elektrolyten und Nichtelektrolyten.* In Ggw. verschiedener Salze löst sich Gelatine leicht in W. von 16°. Die Salze zweiwertiger Metalle wirken lösender als die einwertiger. Bei gleichen Metallen wirken Nitrate energischer als Chloride. Bei Ggw. solcher Salze vermögen auch Mischungen einiger Nichtelektrolyte, wie Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, mit W. Gelatine zu lösen. W. ist dabei notwendig; die Auflösungsgeschwindigkeit wächst aber mit der Menge an Nichtelektrolyten. Entfernt man die Salze durch Dialyse, durch Fällungsreaktionen oder mittels eines Überschusses von A. oder Aceton, so erhält man die Gelatine mit ihren typischen Eigenschaften wieder in gewöhnlicher Form. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 290—91. [10/2.*].) LÖB.

Physiologische Chemie.

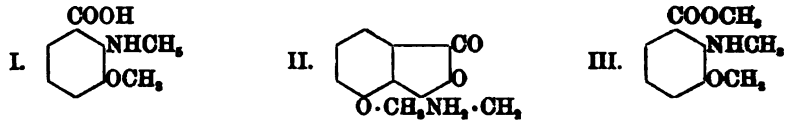
C. Gessard u. J. Wolff, *Über das Antiserum für Amylase.* Nach den Verss. von GESSARD (Comptes rendus de la Societé de Biologie **61**. 425) läßt sich durch geeignete Behandlung von Kaninchen ein Serum gewinnen, das die Versuckerung der Stärke durch Malzextrakt verhindert. Vff. untersuchen die Wrkg. verschiedener Sera von normalen und behandelten Kaninchen quantitativ durch Best. der entstandenen Maltose. Auch gegen Gerstensaft wirken die Antisera. Es besteht Proportionalität zwischen der Ausbeute an *Maltose* und der zugesetzten Menge des Antiserums. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 414—16. [24/2.*].) LÖB.

Oscar Keller, *Studien über die Alkaloide der Nigellaarten.* (Vgl. Arch. der Pharm. **242**. 299; C. **1904**. II. 456.) Anschließend an seine früheren Unterss. über das Damascenin aus den Samen von Nigella damascena hat Vf. versucht, die übrigen Nigellaarten, soweit sie erreichbar waren, daraufhin zu prüfen, ob und welche Alkaloide darin vorhanden sind, und in welcher Beziehung sie zum Damascenin stehen. — Unters. der Samen: In den Samen von Nigella damascena sind außer Damascenin keine anderen Basen enthalten. Die Samen von Nigella sativa gaben an schwach salzsaures W., noch mehr an schwach salzsauren oder neutralen A. *Melanthin*, $C_{20}H_{24}O_7$, in relativ beträchtlicher Menge ab. Weißes, amorphes Pulver, l. in A. und alkal. Fll., reduziert FEHLINGsche Lsg. erst nach vorausgegangenem Kochen mit 1%ig. HCl; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht verändert, durch Bleiacetat getrübt. Durch kons. H_2SO_4 wird das Melanthin gelb, beim Erwärmen gelbrot, weiterhin dunkelkirschrot mit einem Stich ins Violette, durch HNO_3-haltige H_2SO_4 auch beim Erwärmen nur gelb gefärbt. Von den Samen der übrigen Nigellaarten — Nigella arvensis, hispanica, orientalis, Caridella, integrifolia, diversifolia und aristata — enthalten nur noch die letzteren nennenswerte Mengen von Alkaloid.

Basen aus Nigella aristata: Der salzsaure Auszug der Samen gab nach dem Absättigen bis zur schwach sauren Rk. an PAe. ein Gemisch von Damascenin, $C_9H_{11}O_3N$, und Methyldamascenin, $C_{10}H_{13}O_3N$, ab, das sich durch fraktionierte Krystallisation der Chlorhydrate mühsam trennen ließ. $C_{10}H_{13}O_3N \cdot HCl + H_2O$, farblose, harte Prismen oder Nadeln, F. 121°, ll. in W. und verd. A., unl. in Ä.; die alkoh. Lsg. fluoresciert nicht. Die wss. Lsg. wird durch Alkali milchig getrübt. Bei 100° tritt unter Graufärbung Abspaltung von HCl ein. $(C_{10}H_{13}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$, derbkörnige, orangegelbe Krystalle aus W., F. 190—191°. Ein Au-Salz ließ sich nicht darstellen. Die freie Base, deren äth. Lsg. nicht fluoresciert, läßt sich aus dem Chlorhydrat durch Alkali abscheiden; sie ist wie das Damascenin eine sekundäre Base. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{13}O_3N \cdot CH_3J$, farblose, durchsichtige, breite

Nadeln oder Tafeln aus W., F. 140°, ll. in W., in wss. Lsg. beständiger als das Damasceninjodmethylat. — *Nitrosoverb.*, $C_{10}H_{12}O_3N \cdot NO$, strahlig-krystallinische M. aus verd. A., F. 72° unter vorherigem (60°) Erweichen. — Neben Damascenin und Methyldamascenin enthalten die Samen von Nigella aristata noch eine dritte Base(?), die durch Soda freigemacht wird. Ihr Pt-Salz, gelbbraune, aus federbartartig aneinander gereihten Nadeln bestehende Blättchen, schm. bei 189°.

Über die Konstitution des Damascenin-S, des Damascenins u. des Methyldamascenins: Beim Erhitzen von Damascenin oder Damascenin-S mit HJ, D. 1,27, im Rohr auf 100° wird zuerst eine Phenolsäure mit noch unveränderter $NHCH_3$-Gruppe, $C_8H_9O_3N$, und sodann *Aminooxybenzoesäure*, $COOH : NH_2 : OH = 1:2:3$, neben o-Aminophenol und o-Methylanisidin gebildet. Da ferner bei der Reduktion der Phenolsäure, $C_8H_9O_3N$, Methylamin abgespalten und m-Oxybenzosäure gebildet wird, so muß dem *Damascenin-S* die Konstitution I. zukommen. Dem isomeren *Damascenin* teilt Vf. die Betainformel II. zu. Eine Stütze für diese



Betainformel erblickt Vf. in folgendem Umstand. Stellt man den Methylester des Damascenin-S dar u. verseift ihn wieder durch Erhitzen mit W. oder verd. Alkali, so erhält man nicht direkt Damascenin-S, sondern ein Gemisch von diesem mit Damascenin, bei vorsichtigem Arbeiten mit kleinen Mengen sogar die Base allein zurück. Bei dem Austritt der Methylgruppe aus dem Estermolekül tritt also zunächst Ringschluß ein. Erst durch längeres Erwärmen mit überschüssigem Alkali erfolgt Sprengung des Ringes und Rückbildung der S., wobei aber ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden isomeren Formen entsteht. Der Methylester des Damascenin-S ist das in den Samen von Nigella aristata neben dem Damascenin enthaltene *Methyldamascenin*.

Experimentelle Daten: Wird salzsaures Damascenin mit der 5—10-fachen Menge rauchender HJ und dem fünften Teile roten Phosphors 16 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt, so entstehen eine Phenolsäure, $C_8H_9O_3N$, eine Aminooxybenzoesäure u. o-Methylanisidin. *Phenolsäure*, $C_8H_9O_3N = C_6H_3(COOH)^1(NHCH_3)^2(OH)^6$, hellrötliches Krystallpulver aus 70%ig. A., F. ca. 260°, swl. in h. W., leichter in A., ll. in Alkalien und SS. mit rötlicher bis tiefroter Farbe, reduziert in salzsaurer Lsg. $PtCl_4$ und $AuCl_3$. $C_8H_9O_3N \cdot HCl + {}^1/_2H_2O$, sll. Nadeln, F. 214—215°. Bei der Reduktion mittels Na-Amalgam liefert die Phenolsäure Methylamin und m-Oxybenzoesäure. — *Aminooxybenzoesäure*, $C_6H_3(COOH)^1(NH_2)^2(OH)^3$, etwas bräunlich gefärbte Blättchen aus W., F. 164°, swl. in k. W., l. in sd. W., sll. in A., Ä., Chlf. $C_7H_7O_3N \cdot HCl$, stark glänzende, harte, körnige Krystalle aus konz. HCl, F. 198—200°, werden durch W. in ihre Komponenten zersetzt. — Der *Methylester des Damascenin-S*, das Methyldamascenin, läßt sich aus dem Ag-Salz der S. und Jodmethyl leicht darstellen. Beim Erhitzen des Methyldamasceninchlorhydrats mit W. entsteht in der Hauptsache Damasceninchlorhydrat (s. o.).

Die Synthese des Damascenin-S wurde von der Methylanthranilsäure aus versucht u. diese zunächst durch $NaNO_2$ und konz. H_2SO_4 nach DENINGER nitriert, wobei ein Gemisch von 5- und 3-Nitrosäure entstand. *5-Nitromethylanthranilsäure*, $C_8H_8O_2N \cdot NO_2$, gelbe, verfilzte Nadeln oder gelbe, derbe Blättchen aus verd. A., F. 258°, fast unl. in W., swl. in A., leichter in Aceton; Ausbeute 40—45 g aus 100 g Methylanthranilsäure. — *3-Nitromethylanthranilsäure*, rotbraune Nadeln aus verd. A., F. 146°, ll. in A. u. Ä. mit tief rotbrauner Farbe, swl. in W.; Ausbeute

20—25 g. Durch Zinn und HCl ließen sich die beiden Nitrosäuren leicht zu den korrespondierenden Aminosäuren reduzieren, indessen wurde bei der Reduktion der 3-Nitrosäure ein Teil derselben wieder in Methylanthranilsäure zurückverwandelt. — *5-Aminomethylanthranilsäurechlorhydrat*, $C_9H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln oder gelbliche Tafeln, F. 214°, in trockenem Zustande luftbeständig. — *3-Aminomethylanthranilsäurechlorhydrat*, rosarote Nädelchen oder schwach violett gefärbte, dicke Krystalle, F. 205° unter Aufschäumen. Der Austausch der Aminogruppen dieser SS. gegen Methoxyl durch Diazotierung in methylalkoh. Lsg. gelang nicht. Bei dem Vers., die Aminogruppen nach SANDMEYER gegen Chlor zu ersetzen, wurden, wenn die Rk. bei Wasserbadtemperatur ausgeführt wurde, neben Methylanthranilsäure nur ganz geringe Mengen der Chlormethylanthranilsäuren erhalten. — *5-Chlormethylanthranilsäure*, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 173°, l. in w. W., ll. in A. und Ä. mit schwach bläulicher Fluorescenz. *3-Chlormethylanthranilsäure*, F. 143°. Bei der Diazotierung nach GRIES und der SANDMEYERschen Rk. in der Kälte entstanden als Hauptprodd. *2,5-*, bezw. *2,3-Methylasiminobensoesäure*, $C_8H_7O_2N_3$, rötliche Krystallpulver, F. 268°, bezw. 266°, l. in Kalilauge, NH_3 u. überschüssigen SS.

Über einige Derivate der 3-Nitrosalicylsäure: Um zu einem isomeren Damascenin-S, $C_6H_2(COOH)^1(OCH_3)^2(NHCH_3)^3$, zu gelangen, unterwarf Vf. das Dikalium-, bezw. das basische Ag-Salz der *3-Nitrosalicylsäure* zunächst der Einw. von Jodmethyl, ohne aber auf diese Weise ein einheitliches Prod. zu erhalten. — *3-Nitrosalicylsäuremethylester*, $C_8H_7O_5N$, durch Sättigen der sd. methylalkoh. Lsg. der S. mit HCl-Gas, weiße Nadeln aus Holzgeist, F. 93°, wird bereits durch h. W. verseift. Bei der Methylierung des Dikaliumsalzes der Nitrosalicylsäure mit Hilfe von Methylsulfat wurden 3 SS. vom F. 110°, 125° und oberhalb 220° erhalten, von denen die letztere wegen zu geringer Ausbeute nicht weiter untersucht wurde. Die SS. vom F. 110° u. 125° waren beide *Methyläthersäuren*, $C_9H_9(COOH)(OCH_3) \cdot NO_2$, von denen die erstere aus verd. A. in weißen Nadeln krystallisierte, sich in Kalilauge und Pottaschelsg. mit gelber Farbe löste u. ein K-Salz von gleicher Farbe bildete, während die letztere, aus verd. A. ebenfalls in weißen Nadeln sich abscheidend, von Kalilauge und Pottaschelsg. mit gelbroter Farbe aufgenommen wurde und ein in gelben Nadeln von der Zus. $(C_9H_8O_5N)_2Ba \cdot H_2O$ krystallisierendes Ba-Salz bildete. Die Bindung der Methylgruppe in der letzteren S. scheint nur eine lockere zu sein. Bei Verwendung des basischen Ag-Salzes an Stelle des Dikaliumsalzes wurde nur die S. vom F. 125° erhalten. (Arch. der Pharm. **246**. 1—50. 18/2. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power u. **Frank Tutin**, *Notiz über die Konstitution des Homoeriodictyols*. Die beiden von MOSSLER (Monatshefte f. Chemie **28**. 1029; C. **1907**. II. 2065) für das *Homoeriodictyol* (Eriodictyonon) aufgestellten Konstitutionsformeln sind falsch, da sie die B. von Phloroglucin bei der Kaliumschmelze, bei welcher MOSSLER allerdings nur Verharzung beobachtete, nicht verständlich erscheinen lassen, während die Formel der Vff. die von MOSSLER erhaltenen Derivate leicht erklärt. Wenn die von MOSSLER studierte Einw. von Br auf Homoeriodictyol keine Addition, sondern eine Substitution ist, so kann diese Rk. zwar für den gesättigten Zustand der Verb. sprechen, aber nicht als Beweis gegen das Vorhandensein einer Äthylenbindung anerkannt werden. Schließlich enthalten die MOSSLERschen Formeln je ein a. Kohlenstoffatom; die Angabe MOSSLERs über die Aktivität des Homoeriodictyols steht aber in direktem Gegensatz zu den Feststellungen der Vff., welche bereits früher für die Tetraacetylverb. und nunmehr auch für die Stammverb. selbst nachgewiesen haben, daß sie inaktiv sind. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 243—45. 16/11. 1907.) FRANZ.

Frederick B. Power und **Arthur H. Salway**, *Chemische Untersuchungen von Micromeria Chamissonis* (*Yerba Buena*). Micromeria Chamissonis Greene (M. Douglasii Benth) ist eine perennierende, in Nordamerika an der Küste des Stillen Ozeans heimische Labiate, die unter dem Namen „Yerba Buena" bekannt ist und auch medizinische Anwendung findet.

Durch Dest. mit Wasserdampf wurden aus dem lufttrocknen Material (25,5 kg) 0,16% eines pfefferminzartig riechenden *äth. Öles* isoliert, D^{20}. 0,9244, optische Drehung —22° 48′ im dem-Rohr. Es ist im 10-fachen Volumen 70%ig. A. nicht vollkommen l. u. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Gegen Ende der Wasserdampfdest. scheidet sich im Kühler eine weiße, krystallinische M. aus, die als *Palmitinsäure* (F. 61,5°) identifiziert werden konnte.

Durch Extraktion mit heißem Alkohol im Perkolator wurden aus 16,3 kg des lufttrocknen Materials 4170 g eines dunkelgrünen, dicken Extrakts gewonnen. Dieses alkoh. Extrakt wurde mit Wasserdampf destilliert und gab dabei ein deutlich saures Destillat und ca. 0,5% eines gelbbraunen, pfefferminzartig riechenden *äth. Öles* (D^{20}. 0,9450, optische Drehung —26° 44′ im dem-Rohr, Kp_{25}. der Hauptmenge 120—140°), das sich von dem direkt aus den lufttrocknen Pflanzenteilen dargestellten äth. Öl durch vollkommene Löslichkeit in 70%ig. A. unterschied. Im wss. Destillat wurde die Anwesenheit kleiner Mengen Ameisen-, Essig- u. Buttersäure nachgewiesen. Nach der Dest. mit Wasserdampf blieben im Kolben eine rotbraune, wss. Fl. (A) und eine große Menge eines dunkelgrünen, weichen Harzes (B) zurück. Die wässerige Flüssigkeit A wurde mit Ä. wiederholt extrahiert u. die äth. Lsg. mehrfach mit kleinen Mengen gesättigter Sodalsg. ausgeschüttelt. Die ersten Extrakte sind trübe u. enthalten Na-Verbb. harzartiger Körper. Die späteren sind orangegelb gefärbt. Aus diesen wird beim Ansäuern eine phenolartige Verb., $C_{15}H_{12}O_6 = C_{15}H_{10}O_4(OH)_2$ (ca. 0,02% der lufttrocknen Pflanze), ausgefällt, die *Xanthomicrol* genannt wurde. Citronengelbe, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 225°, ll. in A., Essigester, Aceton, l. in Ä., wl. in Chlf., Bzl. Die Anwesenheit zweier OH-Gruppen ergibt sich daraus, daß bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid *Diacetylxanthomicrol*, $C_{15}H_{10}O_6(COCH_3)_2$, entsteht. Hellgelbe Nadeln (aus Essigester), F. 116°, sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in W. Wird durch Alkali sofort unter Rückbildung von Xanthomicrol verseift. In der ursprünglichen wss. Fl. konnten nach der Extraktion mit Ä. beträchtliche Mengen Glucose nachgewiesen werden.

Die nach der Dest. des Alkoholextrakts mit Wasserdampf außer der wss. Fl. im Kolben zurückbleibende Harzmasse B (3,5% des lufttrocknen Ausgangsmaterials) wurde mit gereinigten Sägespänen vermischt und nacheinander mit PAe., Ä., Chlf., Essigester und A. extrahiert. Das halbweiche, dunkelgrüne Petrolätherextrakt (36,9% der Harzmasse) wurde 2 Stdn. lang mit alkoh. KOH gekocht, die nach dem Abdunsten des A. durch Verdünnen mit W. erhaltene alkal. Lsg. mit Ä. extrahiert und der Ä.-Rückstand unter vermindertem Druck destilliert (Kp_{25}. 240—350°). Das Destillat stellt eine im geschmolzenen Zustande und in Lsg. stark fluorescierende, wachsartige M. dar, aus der durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester als Hauptbestandteil (ca. 0,05% der lufttrocknen Pflanze) *Hentriakontan*, $C_{31}H_{64}$, kleine, perlmutterglänzende Blättchen, F. 66—67°, isoliert werden konnte. Die Mutterlaugen vom Hentriakontan geben bei weiterer Krystallisation kleine Mengen eines bei 71—74° schm. KW-stoffes, der wahrscheinlich *Pentatriakontan* darstellt. Als am leichtesten l. Fraktion wurden aus dem Essigester große dünne Platten (F. 135°) isoliert, die als *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$, identifiziert wurden. Die alkal. Fl., aus welcher die vorstehend angeführten Substanzen durch Extraktion mit Ä. gewonnen wurden, enthält als unl. Verb. das K-Salz der *Behensäure*, $C_{22}H_{44}O_2$ (F. 80—82°), suspendiert. Es kann durch Filtration gewonnen werden. Beim Ansäuern der

klaren alkal. Fl. fällt ein Gemisch von SS. aus, aus dem *Arachinsäure*, $C_{20}H_{40}O_2$ (F. 71—73°), und *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$ (F. 55—57°), isoliert werden konnten.

Das Ätherextrakt der Harzmasse (37,1%) stellt ein hellgrünes Pulver dar, das in einen in Ä. leicht l. u. einen in Ä. schwer l. Anteil zerlegt werden konnte. Aus dem in Ä. wl. Anteil wurde durch Krystallisation aus A. + Tierkohle eine Verb., $C_{33}H_{52}O_4 \cdot 2H_2O$ (0,25% der lufttrocknen Pflanze), erhalten, die eine OH-Gruppe enthält und *Micromerol* genannt wurde. Farblose Nadeln, F. 277° bei schnellem Erhitzen, ll. in h., wl. in k. A., l. in Essigester, Eg., wl. in Aceton, Chlf., Bzl., unl. in PAe., W. In wss. Alkalien ist es unl., dagegen fällt eine weiße, unl. Na-Verb. aus, wenn eine äth. Lsg. des Micromerols mit NaOH geschüttelt wird. Micromerol ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +57°$ (0,1609 g der wasserfreien Substanz in 50 ccm absol. A. im 2 dcm-Rohr). Es ist außerordentlich beständig. Beim Schmelzen mit KOH bleibt es bei 270—280° fast vollkommen unverändert. Durch CrO_3 in Eg. wird es in der Kälte überhaupt nicht, beim Erwärmen nur langsam angegriffen. Konz., alkal. Permanganatlsg. wirkt in der Kälte nur sehr langsam ein. Br in Chlf. führt auch bei mehrstdg. Kochen keine Veränderung herbei. Ungesättigte Bindungen sind demnach nicht vorhanden. Die Ggw. der OH-Gruppe konnte durch Darst. eines Monoacetyl- u. eines Monomethylderivats nachgewiesen werden. *Acetylmicromerol*, $C_{33}H_{51}O_3(OCOCH_3)$, entsteht bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Feine farblose Nadeln (aus Leichtpetroleum + etwas Essigester), F. 188°, sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. A. verseift beim Kochen. $[\alpha]_D = +47,1°$ (0,0878 g in 25 ccm Chlf. im 2 dcm-Rohr). Zur Darst. von *Methylmicromerol*, $C_{33}H_{51}O_3(OCH_3) \cdot H_2O$, kocht man Micromerol in absol. A. mit CH_3J und überschüssigem $NaOC_2H_5$. Man erhält das Reaktionsprod. praktisch rein, wenn man nach mehrstdg. Kochen die Hauptmenge des A. verdampft, mit W. fällt, den Nd. in Ä. löst und durch Schütteln der äth. Lsg. mit NaOH unverändertes Micromerol in die unl., durch Filtration entfernbare Na-Verb. überführt. Krusten dünner Nadeln (aus A.), F. 116—117° (lufttrocken), F. 167° (wasserfrei). Nach PERKIN-ZEISEL konnte nur die Anwesenheit einer CH_3O-Gruppe nachgewiesen werden. Micromerol selbst enthält demnach keine CH_3O-Gruppe.

Aus der äth. Lsg. der in Ä. leichter l. Anteile des Ätherextrakts wurden zunächst durch Ausschütteln mit kleinen Mengen NaOH weitere Mengen von Xanthomicrol (siehe oben) erhalten. Bei weiterer Behandlung mit NaOH entsteht dann eine unl., dunkelgrüne Na-Verb., die mit verd. H_2SO_4 zers. wurde. Aus dem so erhaltenen Prod. konnte dann durch fraktionierte Krystallisation aus A. (+ Tierkohle) neben weiteren Mengen von Micromerol eine (in A. leichter l.) Verb., $C_{30}H_{44}O_3(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (ca. 0,05% der lufttrocknen Pflanze), isoliert werden, die mit dem Namen *Micromeritol* belegt wurde. Krusten feiner, farbloser Nadeln, F. 294—296° bei schnellem Erhitzen, wl. in k., ll. in h. A., Chlf., Essigester, wl. in Bzl., unl. in W., PAe. Es ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +61,4°$ (0,0543 g der wasserfreien Substanz in 25 ccm Chlf. im 2 dcm-Rohr). Micromeritol gleicht in seinem allgemeinen Verhalten dem Micromerol. Es ist in wss. Alkalien unl., gibt aber, wie Micromerol, beim Schütteln der äth. Lsg. mit wss. NaOH eine unl. Na-Verb. Die Verb. enthält zwei OH-Gruppen, da bei kurzer Einw. von Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat entsteht. Beim Kochen mit verd. A. geht das Diacetylderivat in eine Monoacetylverb. über, die durch sd. A. nicht verändert wird. Die beiden OH-Gruppen verhalten sich demnach verschieden. *Diacetylmicromeritol*, $C_{30}H_{44}O_3(OCOCH_3)_2$, lange Nadeln (aus Essigsäureanhydrid), Platten (aus A.), F. 204°. *Monoacetylmicromeritol*, $C_{30}H_{45}O_3(OCOCH_3)$, dünne Nadeln (aus A.), F. 255° unter Zers., ll. in Chlf., l. in A., Essigester, Bzl. Es ist bemerkenswert, daß die Alkohole Micromerol und Micromeritol durch dieselbe allgemeine Formel, $C_nH_{2n-14}O_4$, wiedergegeben werden können. Da sie keine ungesättigten Bindungen besitzen, müssen sie cyclische Verbb. sein, die

zweifellos einen Benzolkern enthalten. Da Micromerol nur eine, Micromeritol zwei OH-Gruppen enthält, sind beide Verbb. nicht einfach homolog. Zu derselben Körperklasse, $C_nH_{2n-14}O_4$, gehört der von POWER und TUTIN (Arch. der Pharm. **245**. 344; C. **1907**. II. 1430) aus Lippia scaberrima Sonder isolierte einwertige Alkohol *Lippianol*, $C_{32}H_{66}O_4$, und das aus Morinda longiflora isolierte *Morindanol*, $C_{33}H_{68}O_4$ (S. 398).

Aus den nach der Extraktion mit PAe. und Ä. durch Extraktion mit Chlf., Essigester und A. gewonnenen Anteilen der Harzmasse konnten keine Verbb. von bestimmter Zus. isoliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 251—65. Febr. London. WELLCOME Chem. Research Lab.) ALEXANDER.

Warwara Polowzow, *Experimentelle Untersuchungen über die Reizerscheinungen der Pflanzen mit besonderer Berücksichtigung der Einwirkung von Gasen.* Vorläufige Mitteilung. Vf. empfiehlt, die Benennung des *Arotropismus* vorläufig für die noch wenig untersuchte Tätigkeit der Pflanzen, auf einseitigen Luftmangel oder einseitige Luftzufuhr in ihrer Umgebung durch Bewegungen zu antworten, beizubehalten, während er für die Fähigkeit der Pflanzen, auf ungleichmäßige Verteilung dieses oder jenes einzelnen Gases in deren Umgebung zu reagieren, die Bezeichnung *Aroidotropismus* vorschlägt. Er hat hauptsächlich die Einwirkungen von H, N, CO_2 u. O auf verschiedene Pflanzen geprüft, wobei H und N sich als unwirksam erwiesen, während *Sauerstoff* und *Kohlensäure* als Reizanlässe wirksam sind. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26**. 50—69. 27/2. [24/1.].) VOLLAND.

G. Nicolas, *Über die intramolekulare Atmung von Pflanzenorganen mit lufthaltigen Gefäßen.* Die Intensität der intramolekularen Atmung zeigt meist für Rinde, Stengel und Blattstiel sehr ähnliche Werte. Dieselbe ist für die Rinde deutlich schwächer als die der normalen Atmung; für Stengel und Blattstiel ist sie oft gleich, manchmal größer als die der normalen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 309—11. [10/2.*].) LÖB.

Raphael Dubois, *Einfluß des Sonnenlichtes auf die Entwicklung und Anordnung gasförmiger, in Meerwasser gelöster Moleküle.* Taucht man Glasröhren, die mit Farbstofflsgg. gefüllt sind, in Meerwasser und setzt sie $^3/_4$—1 Stunde der Belichtung durch Sonnenlicht aus, so entwickeln sich an der Glasröhre Gasblasen, die längere Zeit adhärieren. Vf. fand, daß bei Anwendung grüner Farbstofflsgg. diese Erscheinungen viel schneller und intensiver auftreten und mit einer der an grünen Algenoberflächen beobachteten Gasentw. ähnlichen Loslösung der Gasblasen endigten. Das Gas ist besonders reich an O. Vielleicht beruht die Wrkg. der grünen Lsgg. auf einer selektiven Absorption der Wärmestrahlen u. nicht auf einem Absorptionsphänomen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 392—94. [24/2.*].) LÖB.

F. Czubalski, *Über den Einfluß des Darmextraktes auf die Blutgerinnbarkeit.* Injektion von (Dick-) Darmextrakt (vom Rind), in die Vene des Hundes eingeführt, ruft bedeutende Veränderungen in der Gerinnungsfähigkeit des Blutes hervor; das Blut gerinnt nicht, wird „wässerig", wobei in wenigen Minuten eine Trennung des Plasmas von den morphotischen Bestandteilen eintritt. Der Grad der Nichtgerinnbarkeit des Blutes, d. i. die Zeit, in deren Verlaufe das Blut nicht gerinnt, ist proportional zur Menge des eingeführten Darmextraktes; die Rk. des Darmextraktes ist nicht von Einfluß. — Gegen Wrkg. neuer Dosen von Darmextrakt ließ sich eine Immunisierung des Tieres herstellen: wiederholtes Injizieren setzte die Gerinnbarkeit nicht herab, sondern beschleunigte dieselbe im Gegenteil. — Die Ergebnisse der Verss. bestätigen die von POPIELSKI angenommene Voraussetzung, daß der Darm-

extrakt in qualitativer Hinsicht identisch sei mit dem Pepton Witte. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **121**. 395—403. 18/2. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmak. der Univ.) RONA.

Peter Rona und **Leonor Michaelis**, *Untersuchungen über den Blutzucker.* Die Enteiweißungsmethode mittels *Kaolin* (vgl. Biochem. Ztschr. **5**. 365; C. **1907**. II. 1174) eignet sich sehr gut zur Zuckerbest. im Blutserum, da, wie die Verss. zeigen, Kaolin nicht nur aus eiweißfreien, sondern auch aus eiweißhaltigen Zuckerlagg. von dem Zucker nichts adsorbiert. — 50 ccm Blutplasma oder Blutserum werden mit der 15-fachen Menge W. versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert, dann wird zu je 100 ccm Fl. 20—25 g Kaolin in kleinen Portionen unter stetem Umrühren hinzugefügt. Das eiweißfreie Filtrat, dessen Volumen genau festgestellt wird, wird auf dem Wasserbad bis zur geeigneten Konzentration eingeengt u. darin der Zucker bestimmt. — Auch das *kolloidale Eisenhydroxyd* ist ein vortreffliches *Enteiweißungsmittel*, das mit dem Kaolin die Eigenschaft, den Traubenzucker weder in eiweißfreier, noch in eiweißhaltiger Lsg. zu adsorbieren, teilt. 50 ccm Serum (oder Plasma), auf das 10—12-fache verdünnt, werden mit 40 ccm Ferr. oxyd. dialys. tropfenweise unter lebhaftem Umschütteln versetzt. Damit ist das Enteiweißen vollendet. Die wasserklare, eiweiß- und eisenfreie Fl. kann sofort abfiltriert und (bei schwach saurer Rk.) auf 15—20 ccm eingeengt werden, ohne sich zu trüben oder sich dunkler zu färben, und ist demnach zu polarimetrischer Zuckerbest. vortrefflich geeignet. — Bei vergleichenden Zuckerbestst. im Blutserum nach dem Enteiweißen nach der Kaolinmethode, nach der Eisenmethode u. nach dem Verf. nach ABELES wurden mittels des ersteren Verf. stets etwas größere Mengen Zucker gefunden, als mit den beiden anderen. Unter Hinweis auf die Möglichkeit, daß diese Differenz auf dem verschiedenen Verhalten des eventuell in kolloidaler Form vorhandenen Blutzuckers (bezw. eines Teiles desselben) gegen das elektronegative Kaolin und das elektropositive Eisenhydroxyd beruhen könnte, wird die Frage zunächst offen gelassen. (Biochem. Ztschr. **7**. 329—37. 14/1. 1908. [21/11. 1907.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Leonor Michaelis und **Peter Rona**, *Untersuchungen über den Blutzucker II.* Weitere Unterss. der Vff. über den Blutzucker ergaben, daß der scheinbar höhere Zuckerwert nach der Kaolinmethode (vgl. vorstehendes Referat) darauf zurückzuführen ist, daß geringe, das Kaolin verunreinigende Mengen Magnesiumsalze (auf 300 g Kaolin etwa 0,020—0,025 g MgO) ins eiweißfreie Filtrat gelangten u. schließlich als MgO, von dem Cu vollkommen verdeckt, mit zur Wägung gelangten. Bei der Kaolinmethode ist also zur Best. des Zuckers nicht die gravimetrische, sondern die polarimetrische oder eine der titrimetrischen Methoden (nach KNAPP oder nach BANG) anzuwenden. Die Verss. ergeben demnach keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines kolloidal gebundenen Zuckers im Blutserum. Der *Zucker des Blutes* verhält sich auch gegenüber Adsorbentien wie gewöhnlicher, freier Zucker. — Was die Eisenmethode anlangt, so ist diese nicht nur für Serum und Plasma, sondern auch für Blut anwendbar, wie auch für die Vorbereitung der polarimetrischen Zuckerbest. im Harn, namentlich im eiweißhaltigen. — Zum Schluß weisen Vff. einige Bemerkungen E. FREUNDS (vgl. d. folg. Ref.) gegen die von den Vff. angegebene Enteiweißungsmethode mittels Mastix als unbegründet zurück. (Biochem. Ztschr. **8**. 356—59. 19/2. [17/1.] Berlin. Biochem. Labor. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Ernst Freund, *Zur Frage des Albumosengehalts des Blutes.* Die Angabe von ABDERHALDEN, das Blut enthielte keine Albumosen, besteht nicht zu recht, da die zur Prüfung der Albumosen von ihm angewandte Mastixmethode (vgl. MICHAELIS

und RONA, Biochem. Ztschr. **2**. 219; C. **1907**. I. 356) zur Leg. dieser Frage ungeeignet ist; außerdem steht ABDERHALDEN mit seinem negativen Befunde allein, gegen die positiven Befunde aller anderer Autoren. (Biochem. Ztschr. **7**. 361—68. 14/1. 1908. [11/11. 1907.] Wien. Chem.-path. Lab. d. K. Krankenanstalt „RUDOLF-Stiftung".) ROSA.

Emil Abderhalden, *Zur Frage des Albumosengehalts des Blutes und speziell des Plasmas.* Die Behauptung FREUNDs, der Vf. allein hätte im Blute keine Albumosen finden können (vgl. vorstehendes Referat), entspricht nicht den Tatsachen; auch die Befunde von MORAWITZ u. DIETSCHY (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 97; C. **1906**. I. 261) decken sich, entgegen der Behauptung FREUNDs, vollkommen mit den Angaben des Vfs. Ferner ist die Behauptung FREUNDs, Vf. hätte mit einer schlechten Methode auf Albumosen geprüft, haltlos. Im Anschluß daran zeigt Vf., daß FREUNDs Arbeit: „Über den Ort des beginnenden Eiweißabbaues im gefütterten und hungernden Organismus" (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 1; C. **1907**. I. 1591), mit Methoden durchgeführt ist, die eine exakte Arbeit unmöglich machen. (Biochem. Ztschr. **8**. 360—75. 19/2. [21/1.] ROSA.

V. Scaffidi, *Über die Verteilung des Eisens in der Leber.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. wie folgt zusammen. Beim n. Kaninchen finden sich in der Leber im Durchschnitt 9,01 mg Fe pro 100 g Leber. Die Gesamtmenge des Eisens in der Leber erreicht bei den mit paranucleinsaurem Eisen behandelten Tieren pro 100 g Leber im Mittel 19 mg. Im Nucleoproteid der Leber findet sich konstant Eisen; beim n. Tier 0,18—0,44%, bei den mit paranucleinsaurem Eisen behandelten Tieren im Maximum 1,1%. Die Menge des im Nucleoproteid enthaltenen Eisens ist nicht genau der Gesamtmenge des in der Leber enthaltenen Fe proportional. Auch bei Zunahme des Eisens im Nucleoproteid der Lebern von Kaninchen, die mit paranucleinsaurem Eisen behandelt wurden, ist nicht genau proportional der Zunahme des gesamten Eisengehalts der Leber. Während P immer konstanten Wert als Komponente des Nucleoproteids aufweist, ist der Wert des Fe als Komponente dieses Körpers inkonstant. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 448—60. 17/2. [18/1.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.) ROSA.

Alfred J. Wakeman, *Die Bestimmung von Arginin, Lysin und Hystidin in den hydrolytischen Spaltungsprodukten verschiedener tierischer Gewebe.* Durch frühere Verss. an Lebern von Hunden, die durch P vergiftet waren, konnte Vf. feststellen, daß im Vergleich zu normalen Geweben chemische Änderungen in dem Sinne eingetreten waren, daß eine Verminderung derjenigen Teile des Eiweißmoleküls eingetreten war, welche das Ausgangsmaterial für die drei Basen bilden. Vf. dehnte diese Unterss. auf die übrigen Gewebe des Hundes, sowohl in normalem, als auch in pathologisch verändertem Zustande aus. Auch Lebern vom Pferd, Fisch u. menschliche Lebern in normalem u. krankhaftem Zustande wurden in den Kreis der Unterss. gezogen. Es wurde der Gesamt-N-Gehalt bestimmt, ferner wurden die Organe durch Kochen mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert und die Basen nach den Methoden von KOSSEL u. KUTSCHER getrennt u. in den Lagg. des Arginins, Lysins u. Histidins ebenfalls der N-Gehalt bestimmt. In ausführlichen Tabellen findet sich das Verhältnis der drei Basen untereinander u. in bezug auf den Gesamt-N in der Trockensubstanz zusammengestellt. In den normalen Organen (Leber) vom Menschen, Hund, Pferd und Fisch zeigte sich, daß die Zus. des Leberproteins nur unwesentlich durch die Tierspezies beeinflußt wird. Die größten Abweichungen fanden sich bei der Fischleber. Der N-Gehalt der 3 Basen betrug 12,59% des Gesamt-N, während bei den übrigen untersuchten Organismen dieser Wert im

Mittel 14,69%, betrug. Dies konstante Verhältnis des Histidinwertes glaubt Vf. dahin auslegen zu dürfen, daß die beiden anderen Gruppen des normalen Gewebeproteinmoleküls, von denen sich Arginin u. Lysin ableiten, labilerer Natur seien. Einzelheiten dieser mehr theoretischen Betrachtungen sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 119—47. Febr. [13/1.] New-York. Lab. Dr. C. A. HERTER.)

BRAHM.

C. A. Herter, *Die Beziehungen von nitrifizierenden Bakterien zu der Uroroseinreaktion von Nencki und Sieber.* Vf. fand bei der Unters. des Harnes eines Kindes, welches an einer anormalen Intestinalgärung litt, daß derselbe sehr stark die NENCKI u. SIEBERsche Uroroseinrk. gab. Es ließ sich feststellen, daß bei frischem *Harn* die Rotfärbung nicht eintrat. Erst wenn der Harn 12—24 Stunden gestanden hatte, trat die Rk. ein. Das Auftreten der Rotfärbung fiel mit einer durch Bakterien entstandenen Trübung zusammen. Durch Impfen des frischen Harnes mit diesen Bakterien ließ sich sofort die Rotfärbung erzielen. Die isolierten Bakterien zeigten deutliche Nitritbildung. Die Rotfärbung beruht somit auf dem Freiwerden von salpetriger S. Die Nitrite üben ihren Einfluß auf das Chromogen hauptsächlich als oxydierende Agenzien aus, nicht durch B. von Nitrosoverbb. Durch Zusatz von Nitriten dürfte nach Ansicht des Vf. das Chromogen noch häufig aufgefunden werden, wo dasselbe bisher übersehen wurde. Urorosein ist vom Skatolrot verschieden. Das Uroroseinchromogen ist Indolessigsäure. Weitere Angaben finden sich über den Einfluß von Bakterien auf das Verhalten von Harn, der Indoxylkaliumsulfat enthält. (Journ. of Biol. Chem. 4. 239—51. Febr. [7/1.].) BRAHM.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente. 6. Mitteilung.* (Biochem. Ztschr. 4. 471; C. 1907. II. 618.) Der Befund des Vfs., daß die Neutralisation des *Lab*ferments durch das im n. Pferdeserum vorhandene Antilab durch saure Rk. der Lsg. gehemmt wird, ist, wie Vf. im Hinblick auf einige Bemerkungen von MORGENROTH und WILLANEN betont, nach den verschiedensten Richtungen durch Kontrollversa. durchaus gestützt. (Biochem. Ztschr. 8. 40—41. 21/1. 1908. [29/11. 1907.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.) RONA.

Emil Abderhalden und **A. H. Koelker**, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der fermentativen Polypeptidspaltung unter verschiedenen Bedingungen.* Durch frühere Arbeiten (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 294; 53. 251; C. 1907. I. 1548) war gezeigt worden, daß die Verwendung optisch-aktiver Polypeptide eine quantitative Unters. der Fermenthydrolyse ermöglicht, indem die Wrkg. der Fermente durch ihren Einfluß auf das Drehungsvermögen der optisch-aktiven Polypeptide gemessen wird. Mit Hilfe dieser Methode studierten die Vff. das Verhalten von Pankreas-, Hefe- und Darmsaft gegenüber Dipeptiden (d-Alanyl-d-alanin) und Tripeptiden (l-Leucyl-glycyl-d-alanin u. Glycyl-d-alanyl-glycin). Bei Verwendung der gleichen Fermentmenge wächst die zur Hydrolyse nötige Zeit mit der Konzentration der Dipeptidlsg. Bei Beginn der Hydrolyse scheint eine Beschleunigung einzutreten. Beim l-Leucyl-glycyl-d-alanin erfolgt die Spaltung zwischen Glycyl- und d-Alanin derart, daß neben Alanin intermediär l-Leucyl-glycin entsteht (Drehungszunahme), das sodann durch das Fermentgemisch (Pankreas- + Darmsaft) in Leucin u. Glykokoll gespalten wird (Drehungsabnahme). Das dem Ferment schwieriger zugängliche Glycyl-d-alanin scheint bei der Hydrolyse nicht zu entstehen. Auch beim Glycyl-d-alanyl-glycin wird die B. des schwieriger hydrolysierbaren Glycyl-d-alanins fast völlig vermieden, indem die Spaltung primär zwischen Glycyl und d-Alanyl stattfindet (Abnahme der Drehung), während das hierbei entstehende d-Alanyl-glycin sekundär hydrolysiert wird (Zunahme der Drehung nach der entgegengesetzten Richtung). Die Wirksamkeit der Fermentlsgg. nimmt bei Alkali- und noch mehr

bei Säurezusatz ab. Zugleich wird festgestellt, daß Pankreassaft und Darmsaft u. ferner Hefepreßsaft sehr lange wirksam bleiben. Die Wirksamkeit dieser Fermentlsgg. nimmt nur ganz allmählich ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 363—89. [28/12. 1907.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

S. Amberg u. **A. S. Loevenhart**, *Weitere Beobachtungen über den hemmenden Einfluß von Fluoriden auf die Wirkung der Lipase und eine Methode zum Nachweis von Fluoriden in Nahrungsmitteln.* Im Anschluß an die Verss. von LOEVENHART u. PEIRCE (Journ. of Biol. Chem. **2**. 397—413; C. **1907**. I. 1209), welche gefunden hatten, daß mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäureester die hemmende Wrkg. der Fluoride abnahm, untersuchten Vf. die Äthylester der Essig-, Propion-, Butter- u. Valeriansäure, ferner die Methylester der Capryl- u. Laurinsäure. Die Verss. wurden mit Lipase aus Schweineleber angestellt. Als Antiseptikum diente Toluol. Die Verss. bestätigten, daß der hemmende Einfluß herabgesetzt wurde, je höher das Molekulargewicht der zugehörigen Fettsäure war. Der hemmende Einfluß der Na-Salze, welche die Enzymwrkg. steigerten, konnte aufgehoben werden, wenn diese Salze in genügender Konzentration vorhanden waren. Diese neutralisierende Wrkg. ist unabhängig von deren beschleunigender Wrkg. Letztere nimmt ab mit steigendem Molekulargewicht. Die Schutzwrkg. der Na-Salze der Fettsäuren nimmt mit steigendem Mol.-Gew. zu. Der Zusatz des Fluorids verursacht keine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes, sondern verlangsamt nur die B. desselben. Der kräftige, hemmende Einfluß der Fluoride auf die Lipasewrkg. wurde von den Vff. benutzt zum Nachweis von Fluoriden in Nahrungsmitteln, z. B. in Milch und Fleisch. Zur Ausführung werden an Reagenzien benötigt: Äthylbutyrat von neutraler Rk., $^1/_{20}$-n. NaOH-Lauge, Lackmustinktur u. die Enzymlsg., die nach der Vorschrift von LOEVENHART und PEIRCE (l. c.) bereitet wird. Die Prüfung von Milch z. B. geschieht wie nachstehend. In ein Reagensglas bringt man 1 ccm der zu untersuchenden Milch, 1 ccm Enzymlsg., 3 ccm W., 0,2 ccm Äthylbutyrat und 4 Tropfen Toluol. Zur Kontrolle setzt man ein zweites Röhrchen ohne Milch an. Nach gutem Umschütteln u. Verschließen mit einem Kork bringt man die Röhrchen 14—18 Stunden bei 35—40° in einen Thermostaten u. titriert unter Benutzung von Lackmus mit $^1/_{20}$-n. NaOH-Lauge. Bei der Unters. von Fleisch werden wässerige Extraktslsgg. hergestellt, aufgekocht u. filtriert. 2 ccm des Filtrates, 1 ccm Enzymlösung, 2 ccm W., 0,2 ccm Buttersäureäthylester u. 4 Tropfen Toluol werden wie oben im Thermostaten digeriert und titriert. Es können 0,01 g Fluorid pro 1 kg Fleisch noch nachgewiesen werden. Auch zum *Nachweis von Fluoriden in Bier und Brennereiabfällen* ist das Verf. geeignet. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 149—64. Febr. 1908. [17/12. 1907.] JOHNS HOPKINS Univ. Pharmakol. Lab.) BRAHM.

H. Bierry, *Über die Wirkung der Amylase des Pankreassaftes und seine Aktivierung durch den Magensaft.* Der aus einer Fistel gewonnene Pankreassaft enthält eine sehr wirksame *Amylopektinase*, die Stärke schnell verflüssigt u. verzuckert. Der Saft ist alkal. u. erfährt durch schwaches Ansäuern mit HCl noch eine wesentliche Verstärkung seiner hydrolytischen und verzuckernden Eigenschaften. Ebenso wirkt Magensaft, und zwar nur durch seine saure Rk. Neutraler Magensaft, sowie gekochtes und ungekochtes Pepsin sind ohne Wrkg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 417—19. [24/2.*].) LÖB.

Hugo Raubitschek und **Viktor Russ**, *Zur Kenntnis der bakteriziden Eigenschaften der Pyocyanase.* Nach LANDSTEINER und RAUBITSCHEK befindet sich in den Kulturfiltraten des Bac. pyocyaneus ein durch A. und Ä. ausziehbares, Blut-

körperchen lösendes *Lipoid*, das die Ursache der koktostabilen Hämolysins dieses Bacillus ist. Auch aus der Pyocyanase läßt sich durch Ä., PAe., Bzn., Bzl., Chlf. eine Substanz erhalten, die bakterizide Eigenschaften besitzt und in eiweißhaltiger Lsg. bei 70° diese verliert. Man kann daher die Erklärung, daß die bakteriolytische Wrkg. der Pyocyanase auf Enzymwrkg. beruhe, nicht mehr aufrecht erhalten. (Wien. klin. Wchschr. **21**. 250—51. 20/2. [4/2.*] Wien. Bakter. Lab. des K. u. K. Militärkomitees.) PROSKAUER.

Hans Sachs, *Bemerkung über die „Inaktivierung" von Lipoiden in eiweißhaltigen Lösungen*. Bezugnehmend auf vorstehende Arbeit weist Vf. darauf hin, daß KYES und er (Berl. klin. Wchschr. **40**. Nr. 2; C. **1903**. I. 888) bereits die Vernichtung der das Cobragift aktivierenden Wrkg. des Lecithins durch $^1/_2$stdg. Erhitzen auf 62° nachgewiesen haben, wenn das Lecithin mit einer Hämoglobinlsg. gemischt ist, während natürlich Lecithin an u. für sich thermischen Eingriffen gegenüber resistent ist. Auch vorher auf 62° erhitzte Hämoglobinlsg. inaktiviert Lecithin bei niedrigerer Temperatur. Es spricht dies dafür, daß nicht etwa die die Inaktivierung bedingende Rk. zwischen Hämoglobin u. Lecithin erst bei höherer Temperatur erfolgt, vielmehr handelt es sich um einen Prozeß, bei dem primär das Homoglobin durch den thermischen Einfluß alteriert wird u. erst sekundär das derart veränderte Hämoglobin mit Lecithin leichter reagiert. (Wien. klin. Wchschr. **21**. 322. 4/3. Frankfurt a. M. K. Inst. f. experim. Therap.) PROSKAUER.

H. von Tappeiner, *Über die sensibilisierende Wirkung fluorescierender Stoffe auf Hefe und Hefepreßsaft. Nach Versuchen von* **M. Kurzmann** *und* **Fr. Locher**. Fluorescierende Stoffe in zerstreutem Tageslicht vermögen das Gärungsvermögen der Hefe aufzuheben u. bei stärkerer Einw. die Hefe zu töten. Die Hefe verhält sich jedoch den einzelnen fluorescierenden Stoffen gegenüber selektiv. Tetrachlortetrajodfluorescein (Rose bengale), Acridin und Methylenblau wirkten am stärksten, Erythrosin, Eosin u. Phenosafranin nahmen eine mittlere Stellung ein, Fluorescein und dichloranthracendisulfosaures Natrium (das in zerstreutem Tageslicht u. ultraviolettfreiem Bogenlicht auf Paramaecien sehr stark sensibilisierend wirkt) waren bei Hefe ohne erhebliche Wrkg. Bei Acetondauerhefe und noch mehr bei Hefepreßsaft riefen hingegen alle untersuchten fluorescierenden Stoffe, insbesondere auch die Dichloranthracendisulfosäure, eine starke Abnahme, teilweise eine vollständige und dauernde Aufhebung des Gärungsvermögens hervor. Das Verhalten dieses „intracellulären Enzyms" ist also sehr ähnlich jenem der bisher untersuchten extracellulären Enzyme. Das selektive Verhalten der lebenden Hefe dürfte in dem Umstande seinen Grund haben, daß einzelne fluorescierende Stoffe, z. B. das Dichloranthracendisulfonat, durch die äußere Zellwand nur in so geringer Menge zu dringen vermögen, daß eine Wrkg. bei den in den Verss. angewandten Lichtquellen nicht bemerkbar war. (Biochem. Ztschr. **8**. 47—60. 21/1. 1908. [2/12. 1907.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Kando Jamada und **A. Jodlbauer**, *Die Wirkung des Lichts auf Peroxydase und ihre Sensibilisierung durch fluorescierende Stoffe*. Peroxydase ist, wie die anderen bisher untersuchten Fermente, lichtempfindlich; es sind die sichtbaren sowohl wie die ultravioletten Strahlen, denen die Lichtwrkg. zukommt, u. zwar letzteren in erhöhtem Maße. Die Schädigung tritt bereits nach kurzer Belichtungsdauer ein. Die sichtbaren Strahlen schädigen nur dann, wenn Sauerstoff zugegen ist; für die ultravioletten Strahlen ist die Ggw. von O belanglos. Von den fluorescierenden Stoffen wirken bei den sichtbaren Strahlen Eosin und Rose bengale sensibilisierend, während Methylenblau und dichloranthracendisulfosaures Natrium

die Lichtwrkg. hemmen. Die Wrkg. der ultravioletten Strahlen wird durch das Eosin stark vermindert. (Biochem. Ztschr. 8. 61—83. 21/1. 1908. [2/12. 1907.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Zeller u. **A. Jodlbauer**, *Die Sensibilisierung der Katalase.* Katalase aus Rinderblut verhält sich sichtbaren und ultravioletten Strahlen gegenüber wie die Peroxydase (siehe vorstehendes Referat). Ggw. von Hydroxylionen steigert die Lichtempfindlichkeit der Katalase; Wasserstoffionen sind dagegen ohne Belang. Von den untersuchten fluorescierenden Stoffen (Eosin, Rose bengale, Methylenblau, Dichloranthracendisulfosäure) wirken alle sensibilisierend, aber nur, wenn die ultravioletten Strahlen möglichst fehlen. Im Vergleich zu Invertase und Diastase ist aber bei der Katalase, wie auch bei der Peroxydase, die sensibilisierende Wrkg. sehr gering. (Biochem. Ztschr. 8. 84—97. 21/1. 1908. [2/12. 1907.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Preston Kyes, *Bemerkungen über die Lecithidbildung.* Bei der B. des *Cobralecithids* handelt es sich um eine chemische Rk. von synthetischem Charakter. Das Cobralecithid besitzt ganz neue Eigenschaften, die dem Ausgangsmaterial nicht zukommen. Diese sind der außerordentlich schnelle Charakter der Hämolyse, die vollkommene Widerstandsfähigkeit gegenüber mehrstündigem Kochen, die mangelnde Beeinflußbarkeit durch das CALMETTEsche Antivenin und die Möglichkeit, mit Hilfe dieses Lecithids einen neuen Antikörper zu schaffen, der stärkere Aciditât besitzt als das CALMETTEsche Antivenin. Ferner gelingt es, weder dem Präparat etwa überschüssiges Lecithin zu entziehen, noch die hämolytische Wrkg. durch Zusatz von unverändertem Schlangengift oder von Lecithin zu verstärken. Die Analogie mit der Verb. „Mastix-Lab" (vgl. MICHAELIS und RONA, Biochem. Ztschr. 4. 1; C. 1907. I. 1634) ist eine rein formale.

MORGENROTH und CARPI (Biochem. Ztschr. 4. 248; C. 1907. II. 344) fanden, daß das nach dem vom Vf. angegebenen Verf. dargestellte hämolytische Cobralecithid — entgegen den Angaben des Vfs. — auch im Tierversuch giftig ist. Die Schlußfolgerung, daß Vf. nicht reine Lagg. des Lecithids angewendet habe, ist nicht zwingend; die Abweichungen finden in der angewandten Methodik ihre Erklärung. (Biochem. Ztschr. 8. 42—46. 21/1. 1908. [2/12. 1907.].) RONA.

A. Calmette und **L. Massol**, *Die Beziehungen zwischen dem Cobragift und seinem Antitoxin.* Die toxische Substanz des Cobragiftes ist in 50—80%ig. A. l., wogegen in Ggw. ihres Antitoxins das Gift in 50%ig. A. unl. zu werden beginnt und in 64%ig. A. völlig unl. ist; das Antitoxin allein ist unl. in A. und wird durch letzteren in kurzer Zeit zerstört. Es wird aber nicht unwirksam durch 80%ig. A., Methylalkohol, Propylalkohol, Essigester, wenn es neben dem Gifte anwesend ist. — Ammoniumsulfat, auch $MgSO_4$ fällen die Verb. Serum + Gift, ohne sie zu spalten. Das Cobragift wird durch Erhitzen auf 76—80° nicht koaguliert, wohl aber sein Antitoxin schon bei 68°. Das Gemisch beider ist bis zu 75° beständig, bei dieser Temperatur wird die atoxische Verb. von Serum und Gift teilweise dissoziiert, und der in Freiheit gesetzte Teil des Giftes geht in Lsg.; der unzers. Anteil bleibt — auch bei 80° — unl. Durch viele Mineralsäuren und organische SS. und unter der Einw. der Wärme von 72° wird das Antitoxin in seinen atoxischen Bindungen Serum + Gift thermolabil und das Gift frei. Das Antitoxin zerstört es dann nicht und man kann das Gift wieder gewinnen. In Ggw. von 50%ig. A. und Mineral- oder organischen SS. spaltet sich die Verb. Serum + Gift schon bei Zimmertemperatur. Das Verhalten von Gift + Serum läßt den Schluß zu, daß es

sich um eine feste Verb. zwischen Gift und Antitoxin handelt. (Ann. Inst. Pasteur **21**. 929—45. Lille. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

Franz Tangl, *Untersuchungen über die Beteiligung der Eischale am Stoffwechsel des Eiinhaltes während der Bebrütung.* (Unter Mitwirkung von **G. Hammerschlag**.) Vf. suchte festzustellen, ob sich die Menge der organischen Substanz, der Aschen-, Ca- und Mg-Gehalt der Eischale während der Entw. des *Embryos* verändert. Die Unterss. haben ergeben, daß sich die Eischale (Kalkschale + Schalenhaut) zweifellos am Stoffumsatz des Eiinnern während der Entw. des Hühnchens beteiligt. Während der Bebrütung verschwinden aus der Eischale organische und anorganische Substanzen in nachweisbarer, und zwar die ersteren in etwas größerer Menge, da mehr als die Hälfte des Trockensubstanzverlustes auf die organische Substanz fällt. Der größte Teil der verschwundenen anorganischen Substanz besteht aus Ca. Die Eischalentrockensubstanz eines 60 g schweren Hühnereies nimmt während der Bebrütung um etwa 0,4 g ab, wovon 0,15 g auf Ca und 0,2 g auf organische Substanz fällt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 423—36. 3/3. Budapest. Inst. f. allg. u. exp. Pathologie der K. ungar. Univ.) RONA.

Franz Tangl und **Auguste von Mituch**, *Beiträge zur Energetik der Ontogenese.* 5. Mitteilung. *Weitere Untersuchungen über die Entwicklungsarbeit und den Stoffumsatz im bebrüteten Hühnerei.* Die Ergebnisse der Untersuchung sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Ein durchschnittlich 54,2 g schweres Hühnerei enthält vor der Bebrütung im Eiinhalte 36,8 g W., 12,14 g Trockensubstanz, 5,68 g Fett, 0,929 g N und 86,85 Cal. chemische Energie. Es verliert bis zur Entw. eines reifen Hühnchens, dessen Gewicht (ohne Dotter) 28,8 g beträgt, und das noch 6,9 g unverbrauchten Dotter in sich schließt: 10,92 g W., 2,35 g Trockensubstanz, 2,11 g Fett, 22,94 Cal. chemische Energie (absol. Entwicklungsarbeit). — Zur Entw. eines reifen Hühnchens werden rund 23 Cal. chemische Energie als Entwicklungsarbeit in Wärme umgewandelt und 38 Cal. chemische Energie zum Aufbau des Körpers benutzt, demnach im ganzen 61 Cal., ca. $^2/_3$ der ursprünglichen Menge, verwertet, während 26 Cal., ca. $^1/_3$, noch unverwertet im unverbrauchten Dotter vorhanden ist. — Zur Entw. von je 1 g reifen Hühnchens werden 805 cal. chemische Energie (in Wärme) umgewandelt (= relative Entwicklungsarbeit), während auf 1 g Trockensubstanz des Hühnchens 3,6 g Cal. Entwicklungsarbeit fallen (= spezifische Entwicklungsarbeit). Die Entwicklungsarbeit wird hauptsächlich durch Umwandlung der chemischen Energie des Eifettes geliefert. Während der Bebrütung geht aus dem Eiinhalte kein N verloren, wenigstens läßt sich kein N-Verlust nachweisen. Die Eischale (Kalkschale samt Schalenhaut) büßt während der Bebrütung etwa 0,4 g Trockensubstanz ein. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 437—58. 3/3. Budapest. Inst. f. allg. u. exp. Path. der K. ungar. Univ.) RONA.

Yves Delage, *Die Parthenogenese in Roscoff und in Berkeley.* Fortsetzung (S. 541) der Diskussion mit LOEB (S. 1075). Vf. hält die von letzteren bestrittene Behauptung, er habe dem Meerwasser isotonische Lsgg. benutzt, aufrecht u. sieht den Ursprung der Meinungsverschiedenheiten in den durch die geographische Lage der Untersuchungsstätten bedingten Unterschieden der Untersuchungsobjekte, der Seeigel. Einzelheiten cf. Original (s. das nachfolgende Referat). (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 262—65. [10/2.*].) LÖB.

Yves Delage, *Isotonische und isosmotische Lösungen* (cf. vorstehendes Referat). Fortsetzung der Diskussion mit LOEB. Vf. wendet sich vornehmlich gegen den Einwand, daß die von ihm benutzten isotonischen Zuckerlsgg. indirekt durch Wasser-

entziehung, welche als geeigneter Anreiz zur Parthenogenese wirkt, ihren Einfluß ausüben. Auch in mit dem Meerwasser isotonischen Salzlsgg. erzielte Vf. Entw. der Seeigeleier. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 319—21. [17/2.*].) LÖB.

Hans Aron und **Robert Sebauer**, *Untersuchungen über die Bedeutung der Kalksalze für den wachsenden Organismus.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden: Eine *Nahrung* ist als *„kalkarm"* zu bezeichnen, wenn die bei Verabreichung dieser Nahrung aufgenommenen Kalkmengen nicht den Bedarf des Organismus decken. Bei einem wachsenden Säugetier muß der Kalkbedarf mindestens zu 1,2% der Körpergewichtszunahme angenommen werden. Da das Wachstum in gewissen Grenzen von der Größe der Nahrungszufuhr abhängt, so kann die gleiche Nahrung, wenn sie in Rationen, die nur ein geringes Wachstum zulassen, verabreicht wird, genügend Kalk enthalten, wenn sie aber in reichlicherer Menge auch an dasselbe Tier, das jetzt stärker wächst, verfüttert wird, „kalkarm" sein. Der Gesamtkörper und das Gesamtwachstum werden bei jungen Tieren durch Kalkmangel der Nahrung nicht in nennenswertem Maße geschädigt. Die Schädigungen durch den Kalkmangel betreffen fast ganz ausschließlich das Knochensystem: es bildet sich ein wasserreicher Knochen, dessen organische Grundsubstanz ungenügend verkalkt ist. Die chemischen Veränderungen bei ungenügender Kalkzufuhr stimmen mit den bei Rachitis beobachteten vollkommen überein. Der Kalkgehalt des Fleisches und des Blutes zeigt bei zu geringer Kalkzufuhr keine, der des Gehirns nur eine geringe, aber möglicherweise nicht ganz bedeutungslose Abnahme gegen die Norm. (Biochem. Ztschr. **8**. 1—28. 21/1. 1908. [15/12. 1907.] Berlin. Physiolog. Inst. der K. Tierärztl. Hochschule.) ROSA.

Francis G. Benedict und **A. R. Diefendorf**, *Analysen des Harnes einer hungernden Frau.* Vff. hatten Gelegenheit, den Harn einer hungernden Frau zu untersuchen und konnten feststellen, daß das Volumen innerhalb 24 Stunden ohne Genuß von W. auf 237 ccm fallen kann. D. betrug 1,035. Die N-Ausscheidung stieg in den drei ersten Fasttagen u. nahm dann ab. Am Schluß der Fastperiode wurden an einem Tage 3,17 g N ausgeschieden. Die Gesamtpotentialenergie des Harnes war geringer, als beim hungernden Manne, nur an einem Tage wurden 100 Cal. ausgeschieden. Das Verhältnis von Energie zum N steigt mit dem Fortschreiten der Hungerperiode. An einem Tage betrug dasselbe 1 : 19,75. Pro kg Körpergewicht wurden 11 mg Kreatinin ausgeschieden. Die Kreatininausscheidung wurde vermehrt u. verschwand am Schlusse der Fastperiode. Die Faeces zeigten einen abnorm hohen Gehalt an Asche u. Fettsäuren. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 362—76. 1/5. 1907. Wesleyan Univ. Chem. Lab.) BRAHM.

Francis Gano Benedict und **Victor Caryl Myers**, *Die Ausscheidung von Kreatinin bei einer Frau.* Durch zahlreiche Unterss. konnten Vff. nachweisen, daß die Frau bedeutend weniger Kreatinin ausscheidet als der Mann. Die Ausscheidung ist nicht proportional dem Körpergewicht. Das Alter spielt eine ziemlich große Rolle, junge Patienten scheiden größere Mengen aus als ältere Personen. Die Kreatininbestst. wurden nach FOLIN ausgeführt. Einzelheiten u. Tabellen sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 377—96. 1/5. 1907. Wesleyan Univ. Chem. Lab.) BRAHM.

Francis Gano Benedict und **Victor Caryl Myers**, 9. *Die Ausscheidung von Kreatin.* Vff. konnten durch eine Reihe von Unterss. nachweisen, daß Kreatin unabhängig vom Kreatinin im Urin auftreten kann, und daß die Anwesenheit von

Kreatin im Harn pathologisch ist, während Kreatinin einen normalen Bestandteil des Harnes bildet. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 406—12. 1/5. 1907. Wesleyan Univ. Chem. Lab.) BRAHM.

Otto Cohnheim, *Die Arbeit der Darmmuskeln.* Die vom Vf. ausgeführte Messung der Kohlensäureproduktion bei der Tätigkeit der Dünndarmmuskulatur (Methodik cf. Original) ergab, daß die Darmmuskulatur der Katze bei normaler Bewegung und ziemlich starkem Füllungszustand nur 20—40 mg CO_2 in der Stunde produziert, etwa 25—36 mg pro 100 g schleimhautlosen Darmes; die CO_2-Produktion der glatten Muskulatur ist demnach nicht nur um ein Vielfaches (20—70 mal) kleiner als die aller untersuchten Drüsen, sondern sie ist auch mindestens 10-fach kleiner als die der quergestreiften Muskeln. Bei der Dauerkontraktion der glatten Muskeln wird ebensoviel CO_2 produziert wie bei ihrer Bewegung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 461—80. 17/2. [20/1.] Heidelberg. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Paul Hári, *Untersuchungen über die Wärmetönung von Fermentreaktionen.* 4. Mitteilung. *Über die Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes* (vgl. LENGYEL, PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **115**. 7. 11; C. **1906**. II. 1683). Die Unterss. zur Feststellung der Reaktionswärme der Pepsinverdauung des Eiweißes ergaben zunächst, daß die einfache Eindampfung des Eiweiß-Ferment-Oxalsäuregemisches ohne vorangehende Verdauung eine nicht unerhebliche Zunahme der Trockensubstanz (0,60—1,14%) und eine geringe Abnahme des Energiegehaltes verursacht; in den verdauten Gemischen ist hingegen eine bedeutendere Zunahme der Trockensubstanz und auch eine Zunahme des Energiegehaltes zu konstatieren, die keine Proportionalität mit der Dauer der Verdauung aufweist. Bei der näheren Analyse dieses Befundes konnte gezeigt werden, daß der Energiegehalt des Eiweißpulvers durch Eindampfen mit dest. W. eine merkliche Zunahme erfährt, und daß der Trockengehalt des auf diese Weise behandelten Eiweißpulvers durch intramolekulare Wasseraufnahme im großen und ganzen eine um so stärkere Zunahme erfährt, je öfter die Eindampfung wiederholt wird. Die Einw. von Salzsäure im Verlaufe von 2—6 Tagen besteht in einer intensiven Zunahme der Trockensubstanz wie auch des Energiegehaltes des Verdauungsgemisches. Diese Zunahme ist weit größer als diejenige, die das Eindampfen mit dest. W. allein erzeugt, aber auch größer als die, die durch Eindampfen mit der neutralisierten HCl mit einer konz. NaCl-Lsg. verursacht wird. Bei der Pepsinwrkg. war hingegen in allen verdauten Gemischen ein bedeutender Energieverlust zu konstatieren. Die Pepsin-HCl-Wrkg. geht demnach im Gegensatz zur reinen HCl-Wrkg. mit positiver Wärmetönung einher (Näheres cf. Original), infolgedessen es nicht zu einem Abfall der durch HCl bewirkten Energieanhäufung, sondern auch zu einem wirklichen Verlust an chemischer Energie kommt. Es scheint, daß die Energieverluste von der Dauer der Verdauung nicht abhängen, es sich also um einen einmaligen definitiven Energieverlust handeln dürfte, wie auch der durch S. bewirkte Energiezuwachs ein einmaliger (nicht progressiver) zu sein scheint. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 459—82. 3/3. Budapest. Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. Kgl. ung. Univ.) RONA.

Eugen Pólya, *Die Wirkung des Trypsins auf das lebende Pankreas.* Trypsinlsgg. mit kräftigem Eiweißverdauungsvermögen rufen, in das Pankreas gespritzt, schwere Veränderungen der Drüse (Blutung, Nekrose) hervor, während solche von geringerer proteolytischer Wirksamkeit mildere oder überhaupt keine Erkrankungen hervorrufen. Durch Erwärmung inaktivierte Trypsinlsgg. verlieren ihre lokalen pathogenen Eigenschaften und rufen, in das Pankreas gespritzt, keine Erkrankung desselben hervor. Frisches, aktiviertes Pankreassekret verursacht, ins Pankreas ge-

spritzt, dieselben Veränderungen wie die stark proteolytisch wirkende Trypsinlsg., während inaktives Pankreassekret keine pathogene Wrkg. auf das Pankreas besitzt. Das krankheitserregende Agens ist bei diesen experimentellen Pankreaserkrankungen das proteolytische Pankreasferment, das Trypsin. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 483—507. 3/3. Budapest. Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. Kgl. ung. Univ.) RONA.

A. Zaitschek, *Zur Bestimmung des Energiegehaltes im Harn.* Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu vergleichen, ob die Energiebest. im Harn, die in der zur Verbrennung von festen Substanzen in der Regel benutzten Bombe (295 ccm Inhalt, 313 g Gewicht, 409 cal. Wasserwert, im Kühlgefäß 2960 g W.) ausgeführt werden, mit den in der kleinen Bombe ausgeführten (70 ccm Inhalt, 1453 g Gewicht, 196 cal. Wasserwert, im Kühlgefäß 1000 g W.) übereinstimmen. Wie die Unterss. zeigen, erweist sich die kleine Bombe zur Verbrennung von Harn (wie für andere Fll. oder feste Substanzen, von welchen man nur über sehr kleine Mengen verfügt) sehr zweckmäßig. Im Durchschnitt von vier Verbrennungen war der Energiegehalt von 10 ccm Hundeharn 460 cal. Die N-Korrektion ergab 47 cal., da der frische Harn 0,1067, der eingedampfte nur 0,0203% enthielt; die Kohlenkorrektion betrug 5 cal., der korrigierte Energiegehalt des Hundeharns demnach 512 cal. Die Kohlenkorrektion kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Was die beim Eindampfen des Harnes auftretenden N-Verluste anlangt, so zeigen die Verss., daß der N-Verlust nur in sehr geringem Maße zunimmt, wenn der Harn in mehreren Teilen eingedampft wird, d. h. eine teilweise Lsg. des eingedampften Harnes bei der neuerlichen Zugabe von Harn steigert nicht den N-Verlust. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 550—57. 3/3. Budapest. Kgl. ung. tierphysiol. Vers.-Stat.) RONA.

Frank P. Underhill und **Israel S. Kleiner**, *Der Einfluß von Hydrazin auf den intermediären Stoffwechsel des Hundes.* Im Harn hungernder Hunde konnten Vff. Allantoin immer nachweisen, wodurch die Ansicht widerlegt wird, daß dieser Körper nur nach Hydrazinintoxikation auftritt. Zum Nachweis des Allantoins u. des Purin-N diente nachstehende Methode. 50—100 ccm Harn werden mit basischem Bleiacetat völlig ausgefällt. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird durch H_2S entbleit, letzterer entfernt und mit 20—30 ccm 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. gefällt. Der Nd. wird ausgewaschen u. nach KJELDAHL der Purin-N bestimmt. Ein aliquoter Teil des entbleiten Filtrates wird mit 1%ig. NH_3 schwach alkal. gemacht u. mit 50 bis 100 ccm 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. gefällt. Der entstehende Nd. wird mit 1%ig. Na_2SO_4-Lsg. NH_3-frei gewaschen u. nach KJEHLDAHL der N bestimmt. Vff. konnten des weiteren nachweisen, daß Hunde im Hungerzustande ziemlich viel Kreatin ausscheiden. Die Kreatininausscheidung wechselt. Die Ammoniakausscheidung ist schwach vermehrt, die Harnstoffausscheidung sinkt etwas gegen die Norm. Durch Hydrazinintoxikation wird die Verteilung von S und N im Harn ähnlich der im Hungerstadium verändert (Journ. of Biol. Chem. **4**. 165—78. Febr. 1908. [18/12. 1907.] Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

A. N. Richards und **George B. Wallace**, *Der Einfluß von Cyankalium auf den Eiweißstoffwechsel.* Durch Verss. an Hunden konnten Vff. nachweisen, daß nach Intoxikation mit KCN-Lsg. eine Steigerung der Gesamt-N-Ausscheidung erfolgt, die nach 2 Tagen wieder abnahm. In der gleichen Weise steigert sich die Ausscheidung des Harnstoff-N u. des Ammoniak-N. Kreatinin wurde bei schwerer Vergiftung weniger ausgeschieden, während unter denselben Bedingungen die Kreatinausscheidung stieg. Die Gesamtsäureausscheidung wurde anfänglich gesteigert und nahm dann rasch ab. Die Sulfatausscheidung wurde bei schwacher Vergiftung gesteigert und fiel dann bei der schweren Intoxikation. Die P_2O_5-Aus-

scheidung verlief ähnlich der Gesamtsäureausscheidung. (Journ. of Biol. Chem. 4. 179—95. Febr. [2/1.] New-York. Columbia-Univ. Pharmakol. Lab. und New-York. Univ. und Bellevue-Hospital. Medical College.) BRAHM.

Leo Hess und **Paul Saxl**, *Einfluß der Toxine auf den Eiweißabbau der Zelle.* Leber oder Niere eines eben getöteten jungen Kaninchens wurden der Autolyse bei 37° nach Zusatz von Tetanus-, Diphtherie-, Choleratoxin oder Tuberkulin ausgesetzt. Es gelang dadurch, die postmortale Autolyse in charakteristischer Weise zu beeinflussen. Die Zellen reagieren auf den Toxinzusatz fürs erste mit einer Hemmung des Eiweißabbaues. Dieser Hemmung folgt eine starke Beschleunigung der Autolyse, ein erhöhter Zerfall des Eiweißes, vergleichbar dem gesteigerten intravitalen Eiweißabbau auf der Höhe infektiöser Erkrankungen, der vielleicht in beiden Fällen einem Zugrundegehen von Zellplasma entspricht. (Wien. klin. Wchschr. 21. 248—50. 20/2. Wien. I. Med. Univ.-Klinik.) PROSKAUER.

O. Wellmann, *Untersuchungen über den Umsatz von Ca, Mg und P bei hungernden Tieren.* Die Hauptergebnisse der Arbeit waren die folgenden: Vollentwickelte Kaninchen halten das Hungern 12—15 Tage aus und verlieren dabei 39—42% ihres Körpergewichtes. Ein etwa 2,4 kg schweres Kaninchen scheidet während dieser Zeit 17—21,5 g N aus, was 550—670 g Fleisch entspricht. Auch Kaninchen zeigen in den letzten Tagen vor dem Hungertode eine starke Steigerung der N-Ausscheidung. Aus vers. Körpersubstanz werden während des Hungers 1,46—1,64 g Ca und 1,91 g P ausgeschieden; davon stammen etwa 1,6 g Ca und 0,6 g P aus vers. Knochensubstanz, der Rest aus Fleisch. Aus der Ca-Ausscheidung berechnet sich ein Verlust an fettfreier Knochentrockensubstanz von ca. 6,8 g. Bei denselben verhungerten Kaninchen ergab die Knochenanalyse im Vergleich mit normal gefütterten Kaninchen einen Ca-Verlust von 1,8 g, einen P-Verlust von 0,6 g und einen Verlust an fettfreier Trockensubstanz von 8,7 g. Es ist demnach möglich, durch direkte Knochenanalyse verhungerter Kaninchen denselben Verlust der Knochen an Ca nachzuweisen, der durch Stoffwechselvers. während der Hungerperiode ermittelt wird. Durch die Vers. ist auch der bindende Beweis für die Richtigkeit von J. MUNKs Ansicht über den Ursprung des während des Hungers im Verhältnis zum N im Überschuß ausgeschiedenen Ca u. P erbracht. Während des Hungerns verlieren die Knochen ca. 14% ihres Gewichtes. Fast die Hälfte dieses Verlustes fällt auf Fett. Der Fettverlust macht über die Hälfte des Trockensubstanzverlustes aus, der größer ist als der Wasserverlust: die Knochen werden also während des Hungerns wasserreicher. Die Zus. der fettfreien Trockensubstanz der Knochen erleidet während des Hungerns kaum eine Veränderung. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 121. 508—33. 3/3. Budapest. Kgl. ung. tierphysiolog. Vers.-Stat.) RONA.

Ernst J. Lesser, *Chemische Prozesse bei Regenwürmern. I. Der Hungerstoffwechsel.* Als die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden anzuführen. Beim Hungerstoffwechsel des Regenwurms sinkt mit länger dauerndem Hunger der respiratorische Quotient allmählich ab. Dementsprechend wird allmählich von N-freien Stoffen das Fett in größerer Menge zur Zersetzung herangezogen, während anfänglich außer Eiweiß fast nur Glykogen zerfällt, und zwar im Gegensatz zum fleischfressenden Wirbeltier bis etwa zum zehnten Hungertag. Aber auch in den späteren untersuchten Hungerperioden (21—28. Hungertag) hört die Zers. des Glykogens nicht auf, wenn sie auch stark absinkt. — Die N-Ausgabe hält sich während der untersuchten Hungerperioden nahezu konstant; sie betrug zwischen 2 und 4 mg N pro 15 Tiere u. 24 Stdn. — Prodd. unvollständiger Verbrennung des Kohlehydrats wurden in den Exkreten nicht nachgewiesen, die Oxydationen der N-freien Stoffe

sind vollständige. Das Ammoniak tritt in den Exkreten der Tiere stark zurück, im Gegensatz zu Askaris und Hirudo. (Ztschr. f. Biologie **50**. 421—45. Halle a. S. Physiolog. Inst.) RONA.

Ernst J. Lesser u. **Ernst W. Taschenberg**, *Über Fermente des Regenwurms.* Es ließ sich beim Regenwurm von hydrolysierenden Fermenten nachweisen, ein proteolytisches, ein amylolytisches Ferment, ein Glykogen hydrolysierendes Ferment, Invertin, Lipase. Nicht gefunden wurde Lactase, Inulinase, Zytase. Von oxydierenden Fermenten wurde gefunden Katalase, Aldehydase (?); nicht gefunden wurde Tyrosinase und guajacolblauendes Ferment. (Ztschr. f. Biologie **50**. 446—55. Halle a. S. Physiolog. Inst.) RONA.

V. Henriques, *Die Eiweißsynthese im tierischen Organismus.* Um den *Grad der Hydrolyse bei einem Eiweißkörper* durch Säure oder durch Fermente festzustellen, bedient man sich mit Vorteil der SÖRENSENschen Methode der Formoltitrierung (vgl. S. 143). Die in dieser Richtung angestellten Unterss. des Vf. zeigen zunächst, daß die Einw. von 20%iger H_2SO_4 auf Wittepepton 10 Stdn. hindurch (bei 100°) nicht imstande ist, das Pepton völlig zu spalten, da noch 10,7% peptidgebundener N zurückbleiben. Biuret- u. Tryptophanrk. sind noch vorhanden. Bei 6stdg. Einw. von 30%ig. H_2SO_4 im sd. Wasserbade blieben nur 8,97% peptid-N; Biuret- und Tryptophanrk. waren auch hier nachweisbar. Ferner zeigte es sich, daß die Trypsinwrkg. (bis 30 Tage lang) in keinem Falle weniger als 13,95% des Gesamt-N ungespalten ließ. Die Erepsinwrkg. geht auch sehr langsam vor sich u. ist in 24 Stdn. bei weitem nicht beendet. Nach kombinierter Wrkg. von Pankreatin und Erepsin auf Fleisch während 33 Tagen, bezw. 2 Monaten waren noch 6,55%, bezw. ca. 4% des Stickstoffes peptidgebunden; im Verlaufe langer Zeit (5 Monate und darüber) sind sie jedoch imstande, die Proteinstoffe völlig zu spalten. — Vf. verwandte mehrere der so analysierten Verdauungsprodd. zu Fütterungsverss. an Ratten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 417; C. **1905**. I. 549), aus welchen hervorgeht, daß *Fütterung* mit völlig gespaltenen Eiweißstoffen als einzige N-Quelle nicht allein imstande ist, das Stickstoffgleichgewicht im Körper herzustellen, sondern sogar eine reichliche Stickstoffablagerung bewirken kann. Diese Fähigkeit behalten auch diejenigen Spaltprodd., die durch eine intensive Trypsin- + Erepseinw. entstehen, selbst wenn sie 6 Stdn. lang im sd. Wasserbade mit 20%iger H_2SO_4 erhitzt werden. Nach 17stündiger Erhitzung geht den Spaltprodd. — wobei ein Ausbleiben der Tryptophanrk. eintritt — diese Fähigkeit ab. Der Grund ist noch nicht sichergestellt; jedenfalls geht das Vorhandensein oder Fehlen der Fähigkeit der Spaltprodd., das N-Gleichgewicht herzustellen, mit dem Vorhandensein oder Fehlen der Tryptophanrk. im Verdauungsgemisch parallel. Die schonendste Weise, völlige Hydrolyse von Proteinstoffen hervorzurufen, besteht daher darin, erst mit Trypsin, darauf mit Erepsin zu verdauen und schließlich die gebildeten Spaltungsprodd. ca. 6 Stunden lang im Wasserbad mit 20%iger H_2SO_4 zu erwärmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 406—22. 17/2. [9/1.] Kopenhagen. Physiolog. Lab. d. K. tierärztl. u. landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

E. A. Bogdanow, *Zur Frage über Fettproduktion aus Eiweiß (und zugleich über die Methodik der Fettbestimmung).* Vf. suchte zu entscheiden, ob bei Verabreichung von eiweißreichem und fett- und kohlehydratarmem Futter (Fleischmehl u. Käsestoff) an Ferkel so viel Fett angesetzt wird, daß selbst unter der Annahme, daß die Fette u. Kohlehydrate des Futters vollständig zum Ansatz kommen, noch ein Überschuß von neuangesetztem Fett verbleibt. Aus den Ergebnissen seiner Verss. schließt Vf., daß sehr eiweißreiche Fettmischungen die Tiere nur wenig fett

machen, daß aber sehr wahrscheinlich wenigstens kleinere Fettmengen aus dem Eiweiß gebildet werden können.

Für die *Fettbestimmung* aus Teilen des Tierkörpers empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Man trocknet die Substanz bei 97—100°, behandelt fettreiche Substanzen einige Stunden unter zeitweiligem Umrühren mit k. Ä., pulverisiert und zieht im Soxhletschen App. mit Glasschliffen 2 Tage lang mit Ä. (die Ätherlsg. ist zu filtrieren) und dann nochmals 2 Tage mit sd. A. aus, wobei der A.-Auszug nach dem Verjagen des A. in Ä. gel. und mit dem Ä.-Auszug vereinigt wird. Die erhaltenen Extrakte werden sodann noch verseift, die Seife wieder zerlegt und die gewaschenen höheren Fettsäuren, im Ä.-A. gel., mit $Ba(OH)_2$ titriert. In den Extraktionsrückständen war durch künstliche Verdauung nach Dormeyer kein Fett mehr nachzuweisen. (Journ. f. Landw. 56. 53—87. 13/2. Moskau. Landw. Inst.)

Mach.

Katsuji Inouye und **K. Kondo**, *Über die Bildung von Rechtsmilchsäure bei der Autolyse der tierischen Organe.* 3. Mitteilung. *Die Milchsäurebildung bei der Autolyse des Muskels.* Vff. zeigen, daß bei der Autolyse der Muskeln verschiedener Tiere (Kaninchen, Hühner, Karpfen) die B. von *Rechtsmilchsäure* stattfindet, die vom 1. bis zum 4. Tage fortbesteht. Bei längerer Dauer der Autolyse macht sich stets eine milchsäurebildende Wrkg. geltend. — Die Rechtsmilchsäure nimmt auch bei der Autolyse des zellfreien Extraktes aus Kaninchenmuskeln zu; die Zunahme unterbleibt jedoch völlig, wenn das Extrakt vor der Digestion aufgekocht wird. Die Entstehung der Milchsäure in den autolysierten Muskeln steht also mit dem Zellleben nicht im direkten Zusammenhang, sondern ist als rein chemischer, und zwar fermentativer Vorgang zu betrachten. Auch der milchsäurezerstörende Prozeß ist fermentativer Art, da die Fähigkeit des Muskelextrakts, Rechtsmilchsäure zu zerstören, durch Kochhitze vollständig aufgehoben wird. Was die Muttersubstanz der Rechtsmilchsäure anlangt, so sind neben den Kohlehydraten die Eiweißkörper in Betracht zu ziehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 481—500. 17/2. [20/1.] Kyoto. Med.-chem. Inst. der Univ.)

Rona.

S. J. Meltzer u. **John Auer**, *Über die Beziehungen des Calciums zu den Hemmungswirkungen des Magnesiums bei Tieren.* Während sonst allgemein angenommen wird, daß Ca und Mg im Tierkörper sich in derselben Weise durch Hemmungswrkg. geltend machen, haben Vff. in mehreren Untersuchungsreihen festgestellt, daß Ca der wirksamste Antagonist des Mg ist, und daß die verschiedensten Hemmungsvorgänge, welche von Mg hervorgerufen werden, von Ca in der kürzesten u. nachdrücklichsten Weise beseitigt werden können. Vff. weisen auf den von O. Löw bei den Pflanzen beobachteten Antagonismus zwischen Ca u. Mg hin und bringen die in der Landwirtschaft gebräuchliche Methode des „Gipsens" von magnesiumreichem Boden damit in Zusammenhang. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 788 bis 789. 22/2. [3/2.] New-York. Abt. für Physiol. u. Pharmakol. d. Rockefeller-Inst. für Med. Forschungen.)

Abderhalden.

Torald Sollmann und **E. D. Brown**, *Pharmakologische Untersuchungen über Thorium.* Vff. geben eine umfangreiche Zusammenstellung der chemischen Eigenschaften des Thoriums, die denen des Aluminiums ähneln auch in pharmakologischer Hinsicht. Ausführlich finden sich Angaben über Fällungsrkk., Löslichkeitsverhältnisse der Präcipitate und die Bedingungen, welche die Fällung verhindern. Des weiteren sind Doppelsalze mit verschiedenen organischen Salzen, mit Citraten und Tartraten und Eiweißkörpern beschrieben, die nicht ausfallen. Eine *quantitative Bestimmungsmethode* für reine Thoriumlsgg. wird mitgeteilt. Dieselbe beruht auf der Fällung des Thoriums in starker HCl-Lsg. durch Oxalsäure und der

l. Löslichkeit des Nd. in h., kons. Ammoniumoxalatlsg. Durch starkes Ansäuern mit HCl fällt Thoriumoxalat aus, das nach dem Glühen als Thoriumoxyd gewogen wird. Für Harn ist die Methode nicht anwendbar, da ungenau. Nach Thoriumgaben per os findet sich dasselbe nicht im Harn, nur in den Faeces. Die übrigen umfangreichen Angaben betreffen die pharmakologischen Eigenschaften des Thoriums. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 426—56. 1/5. 1907. Cleveland. Ohio. Western Reserve Univ. Pharmakol. Lab.) BRAHM.

Arthur F. Chace und **William J. Gies**, *Vorläufige Beobachtungen über die Giftwirkung des Thoriums.* Unabhängig von den Unters. SOLLMANNs u. BROWNs (vergl. vorstehendes Referat) hatten Vff. sich mit der Unters. der Giftwrkg. des Thoriums beschäftigt u. fanden bei Benutzung des Thoriumchlorids, daß es heftig adstringierende Wrkgg. hat. Proteinlsgg. werden gefällt, ebenso Blut unter Schwarzfärbung. Muskelfasern werden gebleicht und gehärtet; die meisten Gewebe werden gehärtet u. zusammengezogen. Ausgedehnte Verss. an Hunden u. Fröschen werden noch mitgeteilt, jedoch sind die pharmakologischen Einzelheiten im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 457—75. 1/5. 1907. New-York. College of Physicians and Surgeons Columbia Univ. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

C. Fleig, *Die abführende Wirkung des Phenolphthaleins und des Disodochinonphenolphthaleins.* Phenolphthalein besitzt laxative und purgative Wrkgg. ohne Nebenerscheinungen; ebenso, aber noch intensiver wirkt das vom Vf. dargestellte, als Disodochinonphthalein bezeichnete l. Salz des Phenolphthaleins. Die intravenöse Injektion ruft eine schwache Vermehrung der Gallen-, Pankreas- u. Darmsekretion hervor. Das genannte Salz besitzt bei subcutanen Injektionen gleichfalls abführende Wrkgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 367—70. [17/2.*].) LÖB.

Paul Grosser, *Über das Verhalten des Chinins im Organismus.* Vf. konnte von dem per os oder subcutan dem Organismus eingeführten *Chinin* in allen Fällen nur Bruchteile desselben, die zwischen 8—46% schwankten, wiederfinden (Best. nach KERNER und nach SCHMITZ). Die Schwankungen sind nicht durch die mehr oder weniger größere Löslichkeit des betreffenden Chininsalzes bedingt; auch hat die Füllung des Magens keinen Einfluß auf die Resorption. Im Gegensatz zu KLEINE konnte Vf. nicht den steilen Anstieg und langsamen Abfall der Ausscheidungskurve beobachten, vielmehr war die Ausscheidung durchaus inkonstant. Dieselben Verhältnisse sind auch bei der Eingabe in refracta dosi vorhanden. Bei intramuskulärer Injektion und bei der Verabreichung per os war in der Ausscheidung kein wesentlicher Unterschied festzustellen. — Bei Durchblutungsverss. konnte eine hohe chininzerstörende Fähigkeit der Leber nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. **8**. 98—117. 21/1. 1908. [5/12. 1907.] Berlin. II. Innere Abt. des Städt. Krankenhauses am Urban.) ROMA.

Alfred C. Croftan, *Zur Kenntnis der Harnsäureumwandlung im Tier- und Menschenkörper.* Wie die Verss. des Vf. zeigen, wurde bei Kaninchen intravenös eingeführte Harnsäure binnen zwei Stunden beim Passieren des Kaninchenkörpers zu 82,7—88,9% zerstört, d. h. in andere N-haltige Körper übergeführt. Zur Anregung der Diurese wurde bei den Verss. vorher eine harntreibende Salzlsg. in die Vena jugularis ext. eingeflößt. — Um die Harnsäurezerstörung an den Organen anderer Tiere (Hund, Katze, Kuh, Schwein) u. des Menschen zu studieren, wurde der betreffende Organbrei mit A. behandelt, u. das zurückbleibende Koagulat mit einer n. NaCl-Lsg. extrahiert. Mischt man solche Auszüge mit Uratlsgg., so erfolgt bei allen diesbezüglich untersuchten Organen während 48 Stunden bei 37,5° eine

Harnsäurezerstörung; Kochen des Auszuges verhindert diese Zerstörung zum größten Teile. Bei Hund u. Katze kommt der Leber ein weit größeres harnsäurezerstörendes Vermögen als der Niere zu; bei Rind u. Kaninchen ist das Umgekehrte der Fall. Bei den Omnivoren, Schwein u. Mensch, besitzen sowohl Leber als Niere nicht unbedeutendes harnsäurezerstörendes Vermögen. Muskeln besitzen bei allen Tieren eine bedeutende, Blut u. Milz nur eine geringgradige harnsäurezerstörende Kraft. Hervorzuheben ist, daß die Muskeln des Menschen eine größere harnsäurezerstörende Kraft als irgend ein anderes untersuchtes Gewebe besitzen. — Bezüglich des bei diesem Vorgang wirkenden Fermentes haben die Unterss. des Vf. ergeben, daß weder das energisch katalytisch wirkende „Nucleoproteid" des Organextraktes, noch die „Albumose" in demselben (Darst. cf. Original) für sich die Harnsäure zu zerstören vermögen, hingegen besitzen sie zusammen diese Fähigkeit recht energisch. Ggw. gewisser Salze ist zur Lsg. des „Nucleoproteids" durchaus nötig. — Hinsichtlich der Frage, was aus der Harnsäure wird, konnte Vf. nur feststellen, daß Allantoin in dem Gemisch Organextrakt-Uratlsg. niemals gefunden werden konnte, hingegen konnte bei Versuchen mit menschlicher Niere eine geringe Vermehrung der Oxalsäure u. des Harnstoffes konstatiert werden, ebenfalls eine nicht unbedeutende Harnstoffvermehrung bei Menschenleber, aber keine B. von Oxalsäure; doch entsprach die geringe Menge der gefundenen Körper keineswegs der zerstörten Harnsäuremenge. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 377—94. 18/2. Chicago.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hartwig Franzen und **Georg Braun**, *Über die Vergärung der Ameisensäure durch Proteus vulgaris.* Die Verss. zeigen, daß bei einer bestimmten Konzentration der *Ameisensäure*, wie bei einer bestimmten Temperatur, innerhalb derselben Zeit durch *Proteus vulgaris* immer dieselbe Menge Ameisensäure vergoren wird, gleichgültig, ob die S. als Kalium- oder als Natriumsalz vorliegt. Die Geschwindigkeit der Rk. nimmt mit der Konzentration der Ameisensäure zu. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Biochem. Ztschr. 8. 29—39. 21/1. 1908. [29/11. 1907.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Salkowski, *Über Zuckerbildung und andere Fermentationen in der Hefe.* II. Mitteilung. Die vom Vf. gefundene Linksdrehung der Filtrate autolysierter Hefe (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 13. 56) hängt von dem Gehalte derselben an *Leucin* u. nicht, wie Vf. ursprünglich angenommen hat, von linksdrehendem Zucker ab. Fructose ist in der Autolysenflüssigkeit nicht vorhanden, hingegen konnte d-Glucose, Hefegummi, ein dextrinartiger Körper, Pentosen, Purinbasen, Tyrosin, Lysin, Leucin, Pepton, Bernsteinsäure darin nachgewiesen werden. Bei der B. von Bernsteinsäure ist die Entstehung aus Eiweiß durch autolytische Vorgänge, etwa aus Arginin durch Oxydation, in Betracht zu ziehen. Die Identifizierung des Zuckers als d-Glucose geschah mittels der Diphenylhydrazonverbindung. Aus 1 kg Hefe stammende filtrierte Autolysenflüssigkeit wurde im Vakuum auf ca. 1 l eingeengt, mit dem mehrfachen Volumen 95%ig. A. versetzt, das alkoh. Filtrat verdunstet, der Vorgang wiederholt, das Filtrat zum dünnen Sirup verdunstet, mit einer Lsg. von Mercurisulfat in 5%iger Schwefelsäure gefällt u. zu dem Gemisch so viel A. hinzugefügt, daß kein merklicher Nd. mehr entstand. Das Filtrat davon wurde vom A., Hg u. H_2SO_4 befreit, die klare Fl. auf ca. 50 ccm konzentriert, dann ca. $4^1/_2$ g Diphenylhydrazin in 50 ccm A. gel. hinzugefügt, die Mischung auf dem Wasserbade zum Sirup verdunstet. Die so gewonnenen Krystalle haben die Zus.

und Eigenschaften des d-Glucosediphenylhydrazons. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 398—405. 17/2. [7/1.] Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst. d. Univ.) ROna.

M. Javillier, *Über die Aufnahme von Zink durch Sterigmatocytis nigra.* Der früher (S. 545) festgestellte günstige Einfluß von Zn auf die Entw. von Aspergillus niger ist, wie Vf. nunmehr zeigt, mit der Aufnahme bestimmter Mengen des Metalls durch letzteren verbunden. Es lassen sich notwendige, nützliche, indifferente und toxische Mengen Zn bezüglich der Entw. feststellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 365—67. [17/2.*].) LÖB.

Hermann Müller-Thurgau, *Bakterienblasen (Bakteriocysten).* In Obstweinen, und zwar hauptsächlich in und auf der nach der Gärung abgesetzten *Hefe*, finden sich nicht selten merkwürdige, von Bakterien gebildete, allseitig geschlossene Blasen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den Zellen höherer Pflanzen zeigen. Die Unters. dieser Gebilde ergab, daß es sich dabei um kleinere oder größere Bakterienfamilien handelt, die sich mit einer geschlossenen Membran umgeben und so eine morphologische u. physiologisch höher stehende Einheit bilden. Vf. isolierte diese Bakterien und beschreibt ihre Eigenschaften. Von 2 dieser Bakterien (*a* und *f*) wurden die Prodd. der Gärung in Birnensäften näher studiert. Die Bakterien vergären stark Zucker, bilden Äpfelsäure aus Lävulose, Mannit, flüchtige SS. (Essigsäure), Milchsäure, wenig A. u. CO_2. Zu den Blasen bildenden Bakterien gehören Bact. mannitoepum n. sp. (dazu die oben mit *a* und *f* bezeichneten) und verwandt damit das Bact. gracile n. spec., dann den Micrococ. cystiopoeus n. sp. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 353—400. 17/2.; 449—68. 5/3. Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) PROSKAUER.

Max Rothermundt, *Über das Verhalten der Bakterien an der Oberfläche fließender Gewässer.* Unterss. von FORSTER über den Bakteriengehalt des Rheins und der Ill haben große Schwankungen erwiesen. Der Genannte hat den Vf. daher mit Verss. zur Feststellung der Ursache dieser Erscheinung betraut. Es ergab sich dabei folgendes: Die Bakterienmenge an der Oberfläche eines Flusses wird in der Regel in hohem Maße von der Strömung beeinflußt, und zwar steht jene im umgekehrten Verhältnis zur Stromgeschwindigkeit. Die Anzahl der Bakterien an der Oberfläche fließender Gewässer ist gewöhnlich größer als die in der Tiefe. Dieses Verhalten wird wahrscheinlich durch das O-Bedürfnis der Bakterien bedingt. Im Gegensatz zu der in der Tiefe befindlichen Bakterienmenge ist diejenige an der Oberfläche innerhalb kurzer Zeit sehr großen Schwankungen unterworfen; diese sind abhängig von der Intensität des Lichtes, und zwar so, daß mittags die Zahl am niedrigsten u. nachts bis Sonnenaufgang am höchsten ist. Dieser Einfluß des Lichtes beruht nicht auf einer bakteriziden Kraft, sondern auf einem negativen Heliotropismus, auf einer „Photophobie" der Bakterien. (Arch. f. Hyg. 65. 148—80. Petersburg. Inst. Hyg. u. Bakter. Univ. Straßburg i/E.) PROSKAUER.

J. Belonovsky, *Einfluß des Milchsäureferments auf die Flora von Mäusexkrementen.* Die Milchsäurebakterien, welche zu diesen Verss. dienten, sind aus *Yoghurt* isoliert worden u. unterscheiden sich von anderen Milchsäurefermenten durch ihr Vermögen, große Mengen von Milchsäure aus dem Milchzucker zu bilden. Vf. beschreibt die morphologischen Eigenschaften dieser *Yoghurtbakterien.* Werden sie Mäusen dargereicht, so ändert sich die Flora des Darmes; sie wird nicht nur vermindert, sondern ihr Charakter an u. für sich wird ein anderer: Die Fäulnisfähigkeit und Virulenz der Exkremente ist herabgesetzt. Die Wrkg. des Ferments ist nicht ausschließlich auf die Milchsäurebildung zurückzuführen, sondern vornehmlich

auf die von den Bakterien abgeschiedenen Prodd. Die Bakterien akklimatisieren sich nach einer gewissen Zeit (10 Tage) im Mäusedarm, so daß sie noch nach dem Aussetzen der Fütterung in mehr oder weniger großer Anzahl ausgeschieden werden, u. üben einen günstigen Einfluß auf solche Mäuse aus, die mit dem DANYSZschen Bacillus gefüttert worden waren; dieser letztere Einfluß ist aber nur der Milchsäure zuzuschreiben. (Ann. Inst. Pasteur **21**. 991—1004. Paris. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

Jules Auclair u. Louis Paris, *Chemische Konstitution und biologische Eigenschaften des Protoplasmas des Kochschen Bacillus.* Neben den löslichen Giften (Tuberkulinen) und den fetthaltigen Giften haben Vff. als dritte Form der tuberkulösen Gifte das Protoplasma des KOCHschen Bacillus untersucht. Sie isolieren daraus ein Nucleocasein, das sie *Bacillocasein* nennen. Dasselbe schließt sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen den gewöhnlichen *Caseinen* an. Es ist giftig, erzeugt bei Injektionen lokale Rkk. u. scheint bei wiederholten Injektionen Immunität gegen seine Giftwrkg. zu erzeugen. Es ruft weder bei gesunden noch bei kranken Tieren Temperaturerhöhung hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 301—3. [10/2.*].) LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Kobbe, *Kresolseife und Sapo kalinus D. A.-B. IV.* Vf. schlägt folgende Vorschriften vor: Darst. von Kresolseife nach dem Ministerialerlaß vom 19/10. 1907: 60 Teile Leinöl erwärmt man mit 25 Teilen KOH von 50° Bé. auf 65° und setzt 6 Teile A. zu, wickelt den Kolben in Tücher und läßt ca. 2 Stunden unter bisweiligem Umrühren stehen. Nachdem vollständige Verseifung eingetreten ist, nötigenfalls hilft man durch Erwärmen auf dem Wasserbade etwas nach, setzt man 100 Teile Kresol, Kp. 199—204°, u. 17 Teile W. zu und digeriert, bis vollständige Lsg. der Seife erfolgt ist. — Darst. von Sapokalinus D. A.-B. IV: 600 Teile Leinöl werden in einem Steintopfe im Wasserbade auf ca. 65° erwärmt, der Topf wird dann möglichst vor Abkühlung geschützt u. die ebenfalls auf 65° erwärmte Lauge (250 Teile KOH von 50° Bé.) zugegeben, dann setzt man 60 Teile A. zu. Wenn nach ca. 2 Stunden die Verseifung beendet ist, werden auf einmal 530 Teile sd. W. zugefügt. (Apoth.-Ztg. **23**. 136—37. 15/2. BÖSINGFELD.) HEIDUSCHKA.

O. Blasius, *Untersuchungen über die bakterisiden Wirkungen des Hygienols.* Das von der chemischen Fabrik Vahrenwald bei Hannover in den Handel gebrachte Hygienol ist eine Verb. von Kresol mit SO_2, und stellt eine schwarzbraune, nach SO_2 riechende, in W. gut l. Fl. vor. Die 3%ig. Lsgg. besitzen stark desodorierende Eigenschaften; 2%ig. Lsgg. töteten Staphylokokken, Pyocyaneus, Typhus, Cholera, Diphtherie und Streptokokken in kurzer Zeit ab. Auf Milzbrandsporen wirkt Hygienol als Desinficiens erst in so hoher Konzentration, daß seine praktische Verwendbarkeit in diesem Falle sehr erheblich eingeschränkt ist. (Hygien. Rdsch. **18**. 249—52. 1/3. Halle a/S. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

W. Kuntze, *Gewinnung keimarmer Milch.* Die Vorschläge gehen darauf hin, neben den bisher empfohlenen Anforderungen für die aseptische Milchgewinnung die Milch selbst in sterilen Gefäßen aufzufangen. Nach den mitgeteilten Beobachtungen genügt unter Umständen schon die Milch eines einzigen infizierten Tieres, den Keimgehalt der Mischmilch eines sonst sorgfältig gehaltenen Stalles wesentlich zu erhöhen. — Die Gärprobe in Verb. mit der TROMMSDORFFschen Leukocytenprobe ist ein sehr zuverlässiges Mittel für den Nachweis mastitiskranker Kühe, weil gerade die mit Streptokokken infizierten Kühe zur Gewinnung einer keimarmen

Milch untauglich sind. Vf. bestätigte die schon vielfach gemachte Angabe von neuem, daß der Keimgehalt einer sehr sauber gewonnenen Milch bei kühler Aufbewahrung in den ersten beiden Tagen keine Zunahme, sondern eine starke Verminderung erfährt, und führt diese Tatsache nicht auf eine besondere der Milch eigentümliche keimvernichtende Kraft zurück, sondern vielmehr auf das Absterben der ursprünglich an die Körpertemperatur angepaßten, weniger widerstandsfähigen Bakterien, welchen das dauernde Verweilen bei niedriger Wärme nicht zusagt. Daher ist die rasche Tiefkühlung und kalte Aufbewahrung für die Qualität der Milch von der größten Bedeutung; die Wrkg. der Kühlung kann durch voraufgehende Pasteurisation noch unterstützt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 420—43. 17/2. Leipsig. Bakter. Lab. d. landw. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Enrique Fynn, *Über die Entstehung von Schwefelwasserstoff bei der Erhitzung der Milch.* Die abweichenden Befunde über das Auftreten von H_2S beim Erhitzen der Milch veranlaßten Vf., die Frage nochmals zu prüfen. Beim Kolostrum von 5 Kühen, welches gleich vom ersten Tage an nach dem Kalben unters. wurde, konnte selbst nach $^3/_4$-stdg. Erhitzung auf 100° kein H_2S beobachtet werden; erst am 3. Lactationstage trat er auf. Im Kolostrum zweier anderer Kühe entstand H_2S erst am 4. Tage. Andere Verss. zeigten ebenfalls ein unregelmäßiges Auftreten von H_2S. Das Casein ist an der Abgabe von H_2S nicht beteiligt; amphotere Caseinlösungen lieferten keinen H_2S bei 100 u. 120°, wohl aber, wenn die Lsg. alkalisch war. Diese Bedingung entspricht aber nicht den wirklichen Verhältnissen. Wird der in Milch durch Essigsäure erhaltene Nd. mit k., 95%ig. A. ausgezogen, so gibt nur der in den A. übergegangene Anteil beim Erhitzen H_2S. — Mit der B. von H_2S beim Sterilisieren der Milch im Zusammenhang steht wohl auch das V. von freiem Schwefel in sterilisierter Milch.

Die Ggw. von Verbb. in der Milch, die leicht H_2S abgeben, ist also nicht konstant, wodurch sich die negativen Resultate von RAUDNITZ, RUBNER und NIEMANN erklären. Verss., die H_2S liefernde Substanz der Milch näher zu charakterisieren, sind im Gange. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene **18**. 180—82. März. Buenos-Aires. Landw. Abt. d. Ackerbauministeriums der argentinischen Republik.)

PROSKAUER.

F. Strube, *Einige Notizen über Kakaobutter.* Wie früher bei „Samana"-Kakao (Ztschr. f. öffentl. Ch. **11**. 215; C. **1905**. II. 565) hat Vf. jetzt auch bei „Thomé"-Kakao freiwillige Ausscheidung eines fl. Anteiles der Kakaobutter beobachtet. Die Unters. desselben ergab nur geringe Unterschiede von n. Kakaobutter; auffällig ist die hohe Säurezahl dieser Butter (7,7). Durch verschiedene Verss. hat Vf. nachgewiesen, daß die Präparation des Kakaos auf die Eigenschaften der Kakaobutter, insbesondere auf Säurezahl, Jodzahl und F., von sehr geringer Wrkg. ist. Für den *Nachweis von Fremdfetten in Kakaobutter* bedient sich Vf. des von COHN (Chem.-Ztg. **31**. 855; C. **1907**. II. 1122) angegebenen Verf. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 67—70. 29/2. [21/2.] Halle a. S. DAVID Söhne A.-G.)

RÜHLE.

F. Utz, *Über den Säuregehalt des Bienenhonigs.* Vf. hat von 175 Honigen (davon stammten 142 aus Deutschland, 28 aus dem Auslande, 5 waren verfälscht) die „Säurezahl" (Anzahl der mg KOH, die 10 g des Honigs zum Neutralisieren brauchen) und den Gehalt an S., berechnet als Ameisensäure, bestimmt. 10 dieser Proben entsprechen nicht den Anforderungen des deutschen Arzneibuches, da ihr Säuregehalt 0,23% (entsprechend der Säurezahl 28) übersteigt. Wird eine Säurezahl von 20 (entsprechend 0,164% Ameisensäure) als höchst zulässige Grenze angenommen, so würden 56 Proben zu beanstanden sein. Es ist demnach zweckmäßiger, die vom deutschen Arzneibuche zugelassene Höchstgrenze beizubehalten, da auch von den

Proben, die einen höheren Gehalt als 0,23% Ameisensäure besitzen, keine als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu bezeichnen sind. Andererseits gibt es auch Honige, die weniger als 0,23% S. besitzen u. doch verdorben sind. Beim Erhitzen von Honig auf dem Wasserbade, schneller auf freiem Feuer, geht eine Abnahme des Gehaltes an freier S. vor sich. (Pharm. Post **41**. 69—70. 21/1. 81 bis 83. 24/1. Würzburg. Chem. Abt. der hygien.-chem. Unters.-Stat.) RÜHLE.

F. Schwarz, *Beitrag zum Mineralstoffgehalt des Honigs.* Entgegen UTZ (S. 480) hält Vf. die Best. des Mineralstoffgehaltes für wichtig zur Beurteilung von Honig u. die hierfür in den „Vereinbarungen" gegebenen Grenzen für zutreffend. Unter 374 Proben Honig fand Vf. nur 18 Proben = 4,81% mit einem Mineralstoffgehalt unter 0,1%, und diese Honige erwiesen sich bei der näheren Unters. teils als verfälscht, teils als stark verdächtig. Die von UTZ angeführten Honige mit Gehalten an Mineralstoffen unter 0,1% würden sich bei näherer Unters., die unterblieb, aber für die Beurteilung unerläßlich ist, höchstwahrscheinlich als verdächtig erwiesen haben, z. B. würde die LEYsche Probe, die UTZ selbst empfiehlt (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 993; C. **1907**. II. 359), hierüber bereits Aufklärung gebracht haben. Einige von diesen Proben stammen von Kunsthonigfabrikanten; ihre Naturreinheit ist also nicht ohne weiteres anzunehmen. Aus den angeführten Gründen kann Vf. den UTZschen Aschenanalysen eine Bedeutung für die Beurteilung nicht zuerkennen. (Vgl. auch UTZ S. 769.) (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 436—39. 6/3. [7/1.] Hannover. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Wilhelm Bonewitz, *Neuere Untersuchungen über Ananasfrüchte (Ananassa sativa).* Vf. hat Früchte von Ananassa sativa eingehend untersucht. Das Durchschnittsgewicht derselben betrug 1,575 kg. Sie bestanden aus 75% Fruchtfleisch mit 0,445% Gesamtmineralien und 25% Schale mit 0,665% Gesamtmineralien. Der Durchschnittsgehalt an Mineralstoffen beträgt also 0,5%. Die Asche (fast CO_2-frei) enthielt: 68,4% K_2O; 1,2% Na_2O; 1% MgO; 3,2% CaO; 0,4% Fe_2O_3; 8,6% Cl; 8% P_2O_5; 2,6% SO_3; 5,6% SiO_2; kieselsaure Salze und Fluoride zusammen 99%; Spuren von CO_2. Die Best. des N und Eiweißgehaltes, welche gleichfalls wie die vorhergehenden Unterss. an Radialschnitten der Früchte ausgeführt wurden, ergab: 0,106 und 0,110% N; 0,663 und 0,688% Eiweiß. Zur Sättigung der freien SS. von 25 ccm Saft wurden 9,3 ccm $^1/_2$-n. KOH verbraucht, auf H_2SO_4 berechnet, beträgt dieser Wert 0,61% (vgl. MUNSON und TOLMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 247; **25**. 272; C. **1903**. I. 980). Bei einer Best. der Zuckerarten wurde gefunden: Extrakt 14,25%, Saccharose 9,2%, Invertzucker 2,98%, Gesamtzucker 12,18% (vgl. GEERLIGS, Chem.-Ztg. **21**. 719; C. **97**. II. 771). — Zum Schluß bemerkt Vf. noch, daß die Ananasfrucht sich sehr gut zur Weinbereitung eignet, da die Saftausbeute ca. 75—80% beträgt, u. die Rückstände noch auf die Bukettstoffe (namentlich die Schalen sind die Träger der Bukettstoffe) verarbeitet werden können. (Chem.-Ztg. **32**. 176—77. 19/2. Leipzig.) HEIDUSCHKA.

Medizinische Chemie.

Arthur R. Mandel, *Xanthin als Ursache von Fieber und dessen Neutralisation durch Salicylate.* Durch subcutane Injektion von Xanthin konnte Vf. beim Affen Fiebererscheinungen hervorrufen, woraus er folgert, daß zwischen dem Ansteigen der Temperatur und dem Auftreten der Purinbasen im Harn enge Beziehungen bestehen. Coffein ruft dieselben Erscheinungen hervor. Durch Natriumsalicylat wird das durch Xanthin erzeugte Ansteigen der Temperatur herabgesetzt. (Amer. Journ.

Physiol. **20**. 439—43. 2/12. 1907. Univ. and Bellevue Hospital Medical College. Physiolog. Lab.) BRAHM.

Ferdinand Winkler, *Die Oxydasereaktion im gonorrhoischen Eiter.* Zur Ausführung der mikrochemischen Oxydaserk. wird der frische oder durch A. fixierte Eiter für 1—2 Min. in eine 1%ige, schwach alkal. wss. Lsg. von α-Naphthol und darauf ebensolange in 1%ige Dimethyl-p-phenylendiaminlsg. gebracht. Das Plasma erscheint mkr. dicht mit dunkelblauen Granulationen erfüllt, während die Kerne als ausgesparte Flecke hervortreten. Die Präparate lassen sich durch Einschluß in Benzolkolophonium konservieren. — Bei gonorrhoischem Eiter nehmen die eosinophilen Zellen besonders intensiv die Blaufärbung an; die Epithelzellen geben die Rk. nicht, ebensowenig die mononucleären Leukocyten. In diesem Verhalten tritt also zwischen diesen und den polynucleären Zellen ein wichtiger Unterschied auf. Die Gonokokken sind in den blauen polynucleären Zellen nicht als gefärbt zu erkennen. Die Eigenschaft der Gonokokken, sich der Oxydasereaktion gegenüber refraktär zu verhalten, benutzt Vf. zu Doppelfärbungen von gonorrhoischem Eiter, für welche verschiedene Vorschriften mitgeteilt werden. (Folia haematologica **5**. 17—19. Januar 1908. Wien. Lab. der ROTHSCHILD-Stiftung.) PROSKAUER.

Alfred Exner u. **Hans Heyrovsky**, *Zur Pathogenese der Cholelithiasis.* Nach GÉRARD wird aus künstlichen Nährböden, denen gallensaure Salze u. Cholestearin zugesetzt war, nach Beimpfung mit Typhus- u. Colikeimen Cholestearin ausgefällt (C. r. Soc. biol. **1905**. I. 348). KRAMER (J. of experim. Med. **9**. Nr. 3) kam zu ähnlichen Resultaten, ebenso LICHTWITZ (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **92**. Heft 1 u. 2). Letzterer faßt die Ndd. in beimpfter Galle analog den Fällungen kolloidaler Stoffe auf und sucht die Hauptbedingungen für das Entstehen der Fällung durch die saure Rk. u. Ggw. der Bakterien zu erklären. Vff. bestätigen diese Angaben und weisen durch Verss. nach, daß die *gallensauren Salze* durch den *Einfluß der Bakterien zersetzt* werden. Da Cholestearin in wss. Lsgg. von gallensaurem Natrium (taurochol- und glykocholsaurem Natrium) l. ist, so beruht die Ausscheidung des Cholestearins darauf, daß durch die Zers. dieser Salze unter dem Einfluß von Bakterien dem Cholestearin die lösende Substanz entzogen wird. Typhusbazillen sind imstande, in 5 Tagen in Bouillon gel. Natriumtaurocholat bis auf $^1/_{10}$ seiner Menge zu zers.; andere Bakterien, wie Streptokokken, Staphyloc. pyog. aureus, Bact. coli, Pyocyaneus, Proteus, bauen das genannte Salz etwas weniger stark ab. Derartige Bakterien spielen demnach bei der Cholelithiasis eine hervorragende Rolle. (Wien. klin. Wchschr. **21**. 213—14. 13/2. Wien. II. Chirurg. Klin. u. Inst. f. angew. med. Chem.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

A. Horowitz, *Über Pyrenol.* Unter Bezugnahme auf eine Mitteilung von ZERNIK (S. 1202), nach welcher das Pyrenol ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen benzoesaurem und salicylsaurem Na mit etwa 0,2% Thymol darstellt, gibt Vf. hinsichtlich der Darstellungsweise des Pyrenols folgendes bekannt. Läßt man auf Thymol unter Beobachtung bestimmter Temperatur- und Zeitverhältnisse Benzoesäure einwirken, so entsteht Benzoesäurethymylester. Setzt man diesem Prod. unter bestimmten Kautelen durch Na gesättigte Benzoesäure und Oxybenzoesäure zu, so erhält man das Pyrenol. — In einer zweiten Mitteilung polemisiert der Vf. gegen **Zernik**, der seine früheren Angaben aufrecht erhält u. die Ggw. des Benzoesäure-

thymylesters in dem genannten Präparat bestreitet. (Pharmas. Ztg. **53**. 142. 15/2. 152. 19/2. 161. 22/2.) DÜSTERBEHN.

Georg Heyl, *Über den Quecksilbergehalt des Ungt. Hydrargyri ciner.* Vf. bestimmte den Hg-Gehalt von 20 verschiedenen Proben Ungt. Hydrargyri cin. nach dem D. A.-B. Nach der Wägung des erhaltenen Hg wurde dieses noch nach DIETRICH (Helfenb. Annal. **1903**. 293) mit 1—2 ccm Sol. Stanni chlorati gelinde erwärmt, dann nacheinander mit W., A., Ä. gewaschen, bei 30—40° getrocknet und wieder gewogen. Dabei ergab sich, daß bei denjenigen Salben, dessen Hg sich leicht abgesetzt hatte, fast keine oder nur eine geringe Gewichtsabnahme nach der Behandlung mit $SnCl_2$-Lsg. eintrat, während die schlecht absetzenden Proben oft erhebliche Differenzen ergaben. Aus der Zusammenstellung der Resultate ist ersichtlich, daß der Hg-Gehalt der Salben oft beträchtlich hinter dem geforderten des D. A.-B. IV zurückbleibt. Vf. hält Salben mit weniger als 32% Hg für unzulässig. Vergleichende Verss. nach den Methoden des niederländischen und des schweizerischen Arzneibuches zeigten mit derjenigen des deutschen Arzneibuches übereinstimmende Resultate. Die Prüfung des im Handel befindlichen Ungt. Hydrarg. cin. in globulis ergab kein befriedigendes Resultat. Es resultierten nur tiefbraun gefärbte äth. Lagg., aus denen sich das Hg auch bei längerem Stehen nicht absetzte. (Apoth.-Ztg. **23**. 126—27. 12/2. [Januar.] Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) HEIDUSCHKA.

Carl Leuchtenberger, *Über ein falsches Euphorbium.* Zur Unters. gelangte ein aus unregelmäßigen, weißgrauen Stücken bestehendes Prod., welches schlechter, bröckeliger Guttapercha glich. Das Prod. wurde zunächst mit h. A. ausgezogen; die alkoh. Lsg. schied beim Erkalten Krystalle von Pseudoeuphorbon ab. Die keine Krystalle mehr liefernde alkoh. Mutterlauge wurde eingetrocknet, der Rückstand in Ä. gel. und die äth. Lsg. mit 1%ig. Kalilauge ausgeschüttelt. Die dadurch erhaltene S. wurde in eine in 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. l. Säure, die Pseudoeuphorbinsäure, u. eine in 1%ig. Sodalsg. l. S., die Pseudoeuphorbonsäure getrennt. Der von den SS. befreite äth. Auszug lieferte nach Entfernung des Ä. ein äth. Öl (Ausbeute 0,2%), welches nach Wochen eine geringe Menge rhombischer Krystalle vom F. 242° abschied, u. ein Resen, das Pseudoeuphorboresen. Schließlich wurde das mit A. erschöpfte, falsche Euphorbium mit h. W. extrahiert und dabei eine rotbraune Fl. erhalten, die mit A. eine rotbraune Fällung (gummiartige Bestandteile?) gab. Das Filtrat dieser Alkoholfällung enthielt *äpfelsaure Salze* (24,85%), besonders saures Calciummalat, aber keine freie Äpfelsäure. Das falsche Euphorbium enthält außerdem ein demjenigen des Gummi arabicum ähnliches Enzym.

Pseudoeuphorbon, $C_{15}H_{24}O$, farb-, geruch- und geschmacklose Krystalle aus h. A., F. 116°, sd. im Vakuum nicht unzers., l. in A., Chlf., Ä., PAe., Bzl. u. Aceton, unl. in Kalilauge u. NH_3, Jodzahl = 130,49, enthält keine Methoxylgruppe, läßt sich nicht acetylieren, $[\alpha]_D = +48°18'$; Ausbeute 25%. Liefert bei der Kalischmelze etwas Phloroglucin, ist indifferent gegen alkoh. Kalilauge, wird durch HNO_3, D. 1,34, bei Wasserbadtemperatur in Pikrinsäure und ein amorphes, hellgelbes Nitroderivat, $C_{13}H_{26}O_4N$, l. in Alkalihydraten und -carbonaten mit dunkelroter Farbe, verwandelt. Das Pseudoeuphorbon besitzt Aldehyd- oder Ketoncharakter, denn es reduziert ammoniakalische Silberlsg. unter Spiegelbildung, färbt fuchsinschweflige S. sofort rot und bildet mit Phenylhydrazin eine gelbe, krystallinische Verb. vom F. 126°. Durch Na und A. wird das Pseudoeuphorbon in eine *Verb.*, $C_{14}H_{22}O$, farblose Krystalle, F. 60°, verwandelt, durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in eine *Verb.*, $C_{15}H_{26}O$, Krystalle aus A., F. 100°, überführt. — *Pseudoeuphorbinsäure*, $C_{24}H_{36}O_6$, amorphes, schwach gelbliches Pulver, F. 108—109°, ll. in A., Ä., Chlf. u.

Bzl.; Ausbeute 1%. — *α-Pseudoeuphorbonsäure*, $C_{14}H_{22}O_{10}$, weißes, amorphes Pulver, F. 112—113°, bildet ein in A. unl. Bleisalz; Ausbeute 10%. — *β-Pseudoeuphorbonsäure*, $C_{18}H_{28}O_{12}$, amorphes, weißes Pulver, F. 81°, bildet ein in A. l. Bleisalz; Ausbeute 9%. — *Pseudoeuphorboresen*, $C_{28}H_{54}O_{10}$, amorphes, weißgelbes Pulver, F. 54 bis 55°; Ausbeute 20%. (Arch. der Pharm. **245**. 690—700. 18/1. Bern. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Leverne L. Clark, Ross A. Gortner und **Carey E. Vail**, *Studien über einige Böden aus Saskatchewan.* Vff. berichten über *Bodenunterss.*, deren Resultate eine Bestätigung für die Richtigkeit der Angabe von HILGARD („Soils" S. 87 u. 336) bilden, daß bei Böden aus regenarmen Gegenden auch die gröberen (mehr als 0,025 mm Durchmesser besitzenden) Bodenpartikel lösliche, von der Pflanze ausnutzbare Salze enthalten. (Amer. Chem. Journ. **39**. 163—65. Febr. 1908. [10/8. 1907.] Lincoln, Nebraska.) ALEXANDER.

F. K. Cameron u. **H. E. Patten**, *Die Verteilung von gelösten Stoffen zwischen Wasser und Erdreich.* Um die *Absorptionsfähigkeit von Bodenarten* zu studieren u. zu vergleichen, muß, um das Verteilungsgleichgewicht vollständig bestimmen zu können, ein Stoff angewendet werden, der nicht schon in undefinierter Menge im Boden vorhanden ist. Als solche Stoffe verwendet Vf. Farbstoffe u. bestimmt die Verteilung von *Ensianviolett*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 : SClN : C_6H_3 \cdot NH_2$, und von *Eosin* zwischen W. und verschiedenen Bodensorten (MARSHALTscher Lehmboden, HAGERSTOWscher Lehmboden, Quarzpulver), indem die Bodenprobe mit der Farbstoffls. einige Tage geschüttelt wird, und die Abnahme der Konzentration der Farbstoffls. colorimetrisch gemessen wird. Man erhält dann für die Adsorption ähnliche parabolische Kurven (Konzentration des Farbstoffs im Boden als Ordinate, in der Lsg. als Abscisse) wie bei anderen adsorbierenden Stoffen. Für Ensianviolett ist das Maximum der Adsorption etwa 38 g pro 1 kg MARSHALTscher Boden und ca. 20 g pro 1 kg HAGERSTOWscher Boden. Allein diese Verss. lassen keine allgemeinen Schlüsse über die Adsorptionsfähigkeit verschiedener Bodenarten zu, denn wie besondere ungefähre Verss. mit *Düngerextrakten* zeigen, ist die Reihenfolge der Adsorptionsfähigkeit hier eine ganz andere: Düngerextrakt wird von HAGERSTOWschem Boden viel stärker adsorbiert als von MARSHALTschem Boden. Die relative Adsorptionsfähigkeit ist also je nach dem angewandten gel. Stoffe eine ganz verschiedene, u. man kann aus den Farbstoffverss. nicht auf das Verhalten der Bodenart gegen Dünger etc. schließen. — *Die Verteilung der Farbstoffe zwischen Boden und Wasser* folgt **nicht** der allgemeinen Adsorptionsformel $c n C = K$, sondern es treten starke Abweichungen auf, wahrscheinlich weil sich durch Ausflockung von Bodenteilchen die Größe der adsorbierenden Oberfläche unregelmäßig ändert. (Journ. of Physical Chem. **11**. 581—93. Nov. 1907. Washington. U. S. A. Dept. of Agriculture. Bureau of Soils.) BRILL.

F. Löhnis und **A. Sabaschnikoff**, *Über die Zersetzung von Kalkstickstoff und Stickstoffkalk.* II. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **14**. 87. 389; C. **1905**. I. 1731.) Die total verschiedene Zersetzbarkeit des Dicyandiamids und der aus der erhitzten Kalkstickstofflsg. zunächst gewinnbaren Substanz lehrten, daß es sich um zwei verschiedene Körper handelt; in der erhitzten Kalkstickstofflsg. ist kein Dicyandiamid vorhanden. Wahrscheinlich ist jene leicht zersetzliche Substanz, von der die italienischen Forscher sprechen, und deren Verhalten sie zu der

Annahme der Zersetzbarkeit des Dicyandiamids verleitete, als die isomere Verb. Dicarbimid anzusprechen. Man kann auch annehmen, daß in dem unveränderten Kalkstickstoff nicht Calciumcyanamid (N≡C—N=Ca), sondern die Verbindung $C\lessdot^{N}_{N}>Ca$ (Calciumcarbimid) vorhanden ist, denn es ist eher zu erwarten, daß die Bakterien die gleichartig gebundenen N-Atome abbauen, als daß sie die beiden ungleichartigen Atome in gleicher Weise in NH_3 überführen. Die Arbeiten DRECHSELs liefern indessen keinen Anhalt dafür, daß das Carbimid existiert, und damit stimmen die in den letzten Jahren ausgeführten Unterss. überein; es wird denn auch das Calciumcyanamid allgemein als die im Kalkstickstoff, bezw. Stickstoffkalk enthaltene N-haltige Substanz angesehen. Nach den biologischen Beobachtungen scheint es, als ob entsprechend den auf chemischem Wege erlangten Resultaten im unveränderten Kalkstickstoff wirklich Cyanamid vorhanden ist, das ebenso wie sein Polymerisationsprod. von den Bakterien dann nicht angegriffen wird, wenn es in einigermaßen beträchtlichen Mengen vorhanden ist. Eine Cyanamidlsg. wird nach dem Vers., selbst wenn die Konzentration verhältnismäßig gering ist, nicht durch Bakterien zers. Da aber der Kalkstickstoff im Boden meist ziemlich leicht der NH_3-B. anheimfällt und auch bei den mit Erde durchgeführten Verss. die nicht erhitzte Lsg. ebenso gut zers. wird, wie die erhitzte, so prüften Vff., wodurch denn das Cyanamid in diesen Fällen derart beeinflußt wird, daß die Bakterien in Tätigkeit treten können. CO_2 machte die Substanz noch nicht für die Bakterien angreifbar, dagegen wirkt sie dann förderlich, wenn durch vorausgegangene Erhitzung oder durch Zugabe absorbierend wirkender Stoffe den Bakterien die Möglichkeit zu lebhafter Tätigkeit gegeben wurde.

Vff. prüften verschiedene Bakterienarten auf ihr Verhalten zu den erwähnten Verbb., den Einfluß der Jahreszeit und Witterung, und konstatierten schließlich, daß in dem von ihnen geprüften Falle keine durch Kalkstickstoff oder Stickstoffkalk hervorgerufenen Hemmungen des Nitrifikationsprozesses eintraten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 322—32. 25/1. 1908. [Nov. 1907.] Leipzig. Bakter. Lab. d. landw. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Karpiński und **Br. Niklewski**, *Über den Einfluß organischer Verbindungen auf den Verlauf der Nitrifikation in unreinen Kulturen.* Um zu prüfen, inwieweit die an Reinkulturen gemachten Beobachtungen auf die Verhältnisse in der Natur übertragbar sind, haben Vff. zahlreiche Verss. mit Nitritbakterien ausgeführt, aus denen zwar keine Schlüsse auf das Verhalten dieser Bakterien gegen organische Verbb. gezogen werden können, die jedoch erkennen lassen, daß verschiedene organische Verbb. in niedriger Konzentration den Nitrifikationsvorgang in Mischkulturen deutlich begünstigen. *Bodenauszüge* und *Humate* wirkten besonders günstig, sodann *Acetate* und einige andere Körper. Sogar *Pepton* und *Zucker* in geringen Mengen beschleunigten die Nitrifikation in den ersten Generationen. Der günstige Einfluß scheint nicht sehr von der Konzentration abzuhängen; äußerst geringe Mengen speziell von Humatlsgg. vermochten die Erscheinung sehr zu beschleunigen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 596—615. [29/5. 1907.] Dublany. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Franz Fest, *Über den zeitlichen Verlauf der Nährstoffaufnahme und Trockensubstanzproduktion bei der Buschbohne unter verschiedenen Düngungs- und Witterungsverhältnissen.* Von den Ergebnissen der vorliegenden Parzellen- und Gefäßverss. ist hervorzuheben, daß ein verschieden großer Nährstoffvorrat (einseitiger Mangel, bezw. Überschuß an Nährstoffen im Boden) den Verlauf der Trockensubstanzerzeugung deutlich modifizierte, doch in keinem Falle so, daß sich daraus ab-

weichende Schlüsse auf das Düngerbedürfnis ergeben hätten. Mit Ausnahme der P_2O_5-Aufnahme, die in 2 Fällen verschiedene Direktiven über das P_2O_5-Bedürfnis der Pflanze erteilte, zeigten die übrigen Nährstoffe keine Modifikation von Bedeutung. Der modifizierende Einfluß der Witterung war bei der Trockensubstanzerzeugung und bis zu einem gewissen Grade auch bei der N-Aufnahme von Bedeutung, bei der K_2O-, CaO- und P_2O_5-Aufnahme dagegen nicht.

Die Gefäßverss. ließen erkennen, daß das Kurvenbild der ganzen Pflanze sich nicht wesentlich anders gestaltet als das der oberirdischen Substanz, obwohl die Wurzel einen stark abweichenden Verlauf der Stoffaufnahme und Trockensubstanzbildung zeigt; die erst nach der Blüte entgegengesetzte Richtung der Wurzelkurven vermag wegen der relativ geringen Menge der Wurzel das Bild nicht zu beeinflussen.

Die bisher angestellten und die vorliegenden Verss. haben ergeben, daß eine Gesetzmäßigkeit zwischen Nährstoffaufnahme und Substanzerzeugung bei der Buschbohne bestehen muß, daß dieser gesetzmäßige Verlauf aber durch extreme Düngungs- und Witterungsverhältnisse stark beeinflußt wird, so daß auf das Düngerbedürfnis nur aus der Aufstellung eines Normalkurvenbildes geschlossen werden darf, welches ausschließlich aus solchen Verss. abgeleitet werden kann, bei denen die Pflanzen bei ausreichendem Nährstoffvorrat unter normalen Witterungsverhältnissen zur normalen Entw. gelangen. Vf. hat aus den dafür brauchbaren Verss. ein solches Normalkurvenbild aufgestellt und erörtert die sich daraus ergebenden Schlüsse. (Journ. f. Landw. **56**. 1—47. 13/2. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

O. Kellner, *Untersuchungen über die Nährwirkung der im Heu enthaltenen nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen. Kritische Bemerkungen.* Die von MÜLLER (Journ. f. Landw. **55**. 123; C. **1907**. I. 1278) gezogenen Schlußfolgerungen sind nach Vf. nicht zuverlässig, weil in die Perioden keine Zwischenfütterung eingeschaltet, das Vorhandensein von Nitraten im Heuextrakt nicht berücksichtigt, nur ein Tier zu den Verss. benutzt und die Versuchsdauer ganz unzureichend kurz bemessen wurde. (Journ. f. Landw. **56**. 49—52. 13/2.) MACH.

S. S. Sevenster, *Versuckerte Stärke als Aufzuchtsfutter für Schweine.* (Vgl. KLEIN, Milch-Ztg. **36**. 461; C. **1907**. II. 1651.) Vf. hat mit durch *Diastasolin* versuckertem Weizen-, Gersten- und Hafermehl viel günstigere Fütterungsergebnisse erzielt als mit roher Stärke. Vf. schreibt den günstigen Erfolg dem zu, daß er die Versuckerung in der Magermilch selbst vornahm und so ein viel konzentrierteres Futter erhielt, daß er mehr Stärke (auf 1 kg Milch 125 g) und statt 10 g nur 3 g Diastasolin auf 100 g Stärke verwendete, wodurch auffallenderweise eine weitergehende Versuckerung bewirkt wurde. (Milch-Ztg. **37**. 88. 22/2. Anjum, Holland.) MACH.

Henry Prentiss Armsby und **J. August Fries**, *Die nutzbare Energie des Rotkleeheus.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Landw. Jahrbb. **34**. 861; C. **1906**. I. 494) wurde der Stoffumsatz eines 5jährigen Stiers unter Verwendung von 3 verschieden großen Rationen Rotkleeheu, die alle noch unterhalb des zur Erhaltung notwendigen Mindestmaßes lagen, verfolgt, und zwar wurde das Tier in jeder Hauptperiode einmal bei 19°, das andere Mal bei 13,5° gehalten; ein größeres Temperaturintervall ließ sich bei dem benutzten Respirationscalorimeter nicht anwenden. Die Verdaulichkeit der Nährstoffe und der Energiemenge war in den 3 Perioden nahezu gleich. Die umsetzbare Energie betrug im Mittel 46,28% (44,97—47,38%) der Gesamtenergie und 78,39% (76,26—79,63%) der Energie der verdauten Substanz. Die Gesamtwärmeabgabe des Tieres wurde durch die verschiedene Höhe der Umgebungstemperatur nicht wesentlich beeinflußt, jedoch war die Abgabe durch Strahlung und Leitung bei 19° wesentlich kleiner, die Abgabe

durch Wasserdampf entsprechend größer als bei 13,5°. Die relative Feuchtigkeit der Luft scheint nicht von wesentlichem Einfluß zu sein. Ein entschiedener Einfluß der Temperatur auf den Stoffumsatz war bei dem kleinen Temperaturintervall nicht zu erkennen.

Vff. erörtern des weiteren die Verwertbarkeit der Ergebnisse für die Berechnung der reinen nutzbaren Energie, der Wärmeabgabe des Tieres und seines Erhaltungsbedarfs und verwenden die brauchbaren zur Korrektur der früher ermittelten Zahlen für die Verteilung der Energie auf die einzelnen Exkrete, den Verbrauch bei der Verdauung und Assimilation, den Verbrauch bei der Gewebebildung und auf den für Gewebebildung verbleibenden Überschuß. Einzelheiten s. Original. (U. S. Departm. of Agric. Bur. of Animal Ind. Bull. **101**. 1—61. 25/2. Pennsylvania State College.) MACH.

Eichloff, *Die Fütterung der Milchkühe nach den Kellnerschen Grundsätzen.* Eine Darlegung und Erörterung der KELLNERschen Forschungsergebnisse in ihrer Bedeutung für die Fütterung der Milchkühe u. die *Milchproduktion*. Vf. erwartet, daß durch die Befolgung der KELLNERschen Vorschläge höhere Milcherträge erzielbar sein werden, und daß man durch sie in Verb. mit einer zweckmäßigen Zucht auf Leistung u. guter Ausbildung des Melkpersonals dazu gelangen wird, die Milch mit den geringsten Kosten zu erzeugen. (Milch-Ztg. **37**. 73—75. 15/2. 86—88. 22/2. u. 110—12. 7/3. Greifswald.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Weber, *Beiträge zur Kenntnis einiger polymorpher Körper.* Vf. untersuchte die Körper ZnS, HgS u. Sb_2S_3, bei welchen durch steigende Temperatur Umwandlung in eine Form mit niederer Symmetrie angegeben wird. Für ZnS ergab sich, daß sich *Zinkblende* durch Erhitzen in *Wurtzit* überführen läßt, ob dabei die Abkühlung langsam oder rasch erfolgt, ist gleichgültig. Unentschieden blieb, ob die doppeltbrechenden Partien bei der Zinkblende als Wurtziteinlagerungen oder als Störungen zu deuten sind. Lösungsverss. ergaben weder bei der Zinkblende, noch beim Wurtzit Krystalle. — HgS lieferte weder als roter, hexagonaler Zinnober (Cinnabarit), noch als regulärer, schwarzer Metacinnabarit Aufschluß über Polymorphieverhältnisse. — Sb_2S_3 wird als regulärer *Senarmontit* und als rhombischer *Valentinit* beschrieben. Amorphes Sb_2S_3 sublimiert nur bei sehr starker Temperatureinwirkung und bildet dann Oktaeder und lange, spießige Nadeln. Geschmolzen liefern beide Minerale teils Senarmontit, teils Valentinit, zumeist aber amorphes Sb_2S_3. Das letztere gibt, nach langer, starker Temperatureinwirkung erhalten, kein Schmelzprod. Aus der Lsg. jedes der beiden Minerale krystallisieren beide nebeneinander aus. Aufhellende Senarmontite werden sowohl bei langsamer, wie rascher Abkühlung erhalten. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 212—38. 11/2. Würzburg.) ETZOLD.

J. Beckenkamp, *Über die Monoxyde und Monosulfide der Elemente der zweiten Gruppe und über einige Oxyde und Sulfide von Elementen anderer Gruppen des periodischen Systems.* Rein krystallographische Beobachtungen, bezüglich deren hier auf das Original verwiesen werden muß. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 239—63. 11/2. Würzburg.) ETZOLD.

Gleditsch, *Über das Lithium in radioaktiven Mineralien* (cf. S 550). Vf. beschreibt die benutzte Methode der Best. des Li und gibt folgende Daten:

	Cu %	Li %	Ativität bezogen auf U
Pechblende aus Joachimsthal	1,2	0,000 17	1,5
„ „ Colorado	0,15	0,000 34	1,75
Chalkolith aus Cornwall	6,45	0,000 11	2,00
Autunit	0	0,000 83	1,48
Thorit	Spur	0,003 3	0,59
Carnotit	0,15	0,030	0,52

Auch in den Gangarten der Mineralien findet sich Li. Wenn Cu sich in Li verwandelt, scheint es erklärlich, daß in Ggw. von viel Cu wenig Li u. umgekehrt sich findet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 331—33. [17/2.*].) LÖB.

W. C. Brögger, *Blomstrandin und Priorit.* Als Blomstrandin bezeichnet Vf. das von ihm früher zum Äschynit gezogene Mineral aus einem Granitpegmatit von Urstad (Insel Hitterö), während als Priorit der von PRIOR beschriebene Euxenit aus Swasiland bezeichnet wird (vgl. Min. Mag. **12**. 96; Ztschr. f. Krystallogr. **32**. 279; C. **1900**. I. 622). Beide sind Metaniobate u. Metatitanate von R^{II}[Fe, Ca, Mn, Zn, Pb, Na_2, K_2, (UO)(ThO)] und R^{III} (Y, Er, Ce, La, Di). Beim Blomstrandin von Hitterö verhalten sich die Salze der Metaniobsäure $HNbO_3$ zu denen der Metatitansäure H_2TiO_3 wie 1 : 3, bei dem von Arendal wie 1 : 2 und beim Priorit wie 1 : 1. Der Blomstrandin unterscheidet sich vom Äschynit durch die geringe Cermenge, ist nach (010) abgeplattet, hat 0,4746 : 1 : 0,6673 und nach BLOMSTRAND die Zss. 1 und 2. Von den beiden Möglichkeiten, daß die Reihen Euxenit-Polykras und Blomstrandin-Priorit entweder in krystallographischer Hinsicht identisch sind oder zwei dimorphe Modifikationen derselben Mischung repräsentieren, sieht Vf. die letztere vor.

	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	SnO_2	SiO_2	ZrO_2	UO_2	ThO_2	$(Y,Er)_2O_3$	$(Ce,La,Di)_2O_3$
1.	17,99	0,89	32,91	0,12	0,38	Sp.	4,01	7,69	28,76	1,97
2.	23,35	1,15	27,39	0,18	0,40	1,33	5,35	4,28	25,62	2,48

	FeO	MnO	CaO	ZnO	PbO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	1,48	0,27	1,02	—	0,06	0,04	0,22	0,19	1,88	99,88
2.	1,43	0,30	1,80	0,09	0,84	0,15	0,90	0,18	2,56	99,78

(Videnskabs Selskabets Skrifter. Math.-naturv. Kl. **1906**. Nr. 6; Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 457—59. Dez. 1907. Ref. GAUBERT.) HAZARD.

W. E. Ford, *Stephanit von Arispe, Sonora, Mexiko.* Die mit Polybasit, Argentit, gediegen Silber etc. einbrechenden Krystalle werden krystallographisch beschrieben und bestehen im Mittel aus 16,33 S, 15,30 Sb u. 68,36 Ag. (Amer. Journ. Science, (SILLIMAN [4] **25**. 244—48. März. Yale University. New Haven.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über die Paragenese der Minerale, namentlich die der Zeolithe.* Die Alterafolge Analcim, Natrolith, Apophyllit u. Chabasit als jüngstes Glied zeigt, daß die Zeolithe um so wasserreicher werden, bei je niedrigerer Temperatur sie entstehen. Für diesen Vergleich muß man das Verhältnis des Molekularquotienten des W. zur Summe der Molekularquotienten der übrigen Bestandteile ermitteln. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 89—93. 22/2. Leoben.) ETZOLD.

C. H. Warren, *Über das Vorkommen von Hortonolith bei Cumberland, Rhode Island, U.-S.-A.* Das dunkle, harzartig aussehende, Körner bildende Mineral findet

sich in vielen Gängen, hat aber eine starke Neigung, sich in rötlichen oder bräunlichen, eisenschüssigen Ton umzuwandeln. Im übrigen vergl. S. 884. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 209—11. 11/2. Boston. Mass.) ETZOLD.

R. Brauns, *Graphit und Molybdänglanz in Einschlüssen niederrheinischer Basalte.* Molybdänglanz ist oft für Graphit gehalten worden. Graphit wurde vom Vf. in Einschlüssen des Basaltes vom Minderberg bei Linz, Graphit u. Molybdänglanz in solchen vom Ölberg u. Großen Weilberg im Siebengebirge, sowie in Einschlüssen des Basalts vom Finkenberg bei Beuel nachgewiesen. Zum Nachweis des Molybdänglanzes diente: grauer, glänzender Strich, Gelblichgrünfärbung der Flamme, vollständiges Lösen in der Sodaperle unter Blasenentw., und alsdann kräftige Rk. auf S. (Heparrk.), Sinken in Methylenjodid mit D. 3,33. Der Nachweis von Graphit galt als erbracht, wenn die Schüppchen auf Methylenjodid oder Bromoform schwammen u. die Flamme sich nicht färbte. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 97—104. 15/2. Bonn.) HAZARD.

Orville A. Derby, *Das Ursprungsgestein der Manganerzlager im Quelusdistrikt, Minas Geraes, Brasilien.* Vf. leitete früher das Manganerz von einem als *Quelusit* bezeichneten Gestein her, das in seiner Zus. sehr wechselte, wesentlich aber aus Mangangranat (Spessartit) bestehen sollte, dem entweder etwas Amphibol oder sekundärer Quarz oder ein primäres, hartes Manganoxyd beigemengt wäre. Die neueren tieferen Aufschlüsse lassen das Manganerz aus oberflächliches Verwitterungsprod. von Gesteinen erscheinen, die in der Hauptsache als Manganspat, Tephroit und wenig Spessartit und Rhodonit bestehen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 213—16. März. Rio de Janeiro.) ETZOLD.

Carl Neuberg, *Die Entstehung des Erdöles.* (*Bildung von optisch-aktivem Naphtha aus drehenden Fettsäuren.*) Nach einer historischen Übersicht der verschiedenen Ansichten über die Entstehung des Erdöles geht Verfasser auf die von ihm entwickelte Anschauung über, nach der die Eiweißkörper der Lebewesen sich als Quelle der optischen Aktivität des Naphthas darstellen. Namentlich die natürlichen Vorgänge der Fäulnis und Autolyse führen zur *Bildung von optisch-aktiven Fettsäuren aus Eiweiß* (vgl. Biochem. Ztschr. **1**. 368; C. **1906**. II. 1132; Biochem. Ztschr. **7**. 178; C. **1907**. II. 265), ferner können aus inaktiven Fetten durch enzymatische Vorgänge unter Umständen drehende Fettsäuren entstehen (vgl. S. 515). Zwecks künstlicher Gewinnung eines optisch-aktiven Petroleums (mitbearbeitet von **E. Rosenberg**) wurde ein Gemisch von rechtsdrehender Valeriansäure u. reinster gewöhnlicher Oleinsäure der Druckdest. ausgesetzt. 13 g *d-Valeriansäure* von $[\alpha]_D = +3°$ wurden mit 17 g reiner *Ölsäure* im Schießofen 4 Stdn. lang auf ca. 350° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodd. abgelassen und die SS. im wieder zugeschmolzenen Rohr 4 Stdn. 350° ausgesetzt und diese Operation 4-mal wiederholt. Das dunkle, stark grünlich fluorescierende Reaktionsprodukt wurde mit Kaliumcarbonatlsg., dann mit konz. Natriumdisulfitlauge und einer starken Hydroxylaminlsg. ausgeschüttelt u. schließlich in äther. Lsg. aufgenommen. Nach Abdunsten des Ä. hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das, durch wiederholte Dest. gereinigt, eine farblose Fl. mit ausgesprochenem Naphthageruch lieferte, die mit hellleuchtender Flamme brannte und eine Rechtsdrehung 0,6% Traubenzuckergehalt entsprechend aufwies. Die so gewonnenen künstlichen optisch-aktiven Petroleumdestillate geben die SALKOWSKIsche Cholesterinrk. und die δ-Methylfurfurolprobe sehr deutlich, die LIEBERMANNsche höchstens schwach. Offenbar sind diese Farbenrkk. nicht für das Cholesterin als solches charakteristisch, sondern sind Rkk. hoher molekularer KW-stoffe. —

Verss. mit unverseiftem Triglycerid an Stelle der freien Ölsäure führten zu dem gleichen Ergebnis. Das Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen des optisch-aktiven Endprod. stieg mit dem Kp. und der D. — Auch durch trockne Dest. der Kalksalze konnte ein aktives Prod. erhalten werden. 42 g Ölsäure u. 15 g rechtsdrehende Valeriansäure wurden mit 10 g CaO aus einer Kupferretorte einer schnellen trocknen Dest. unterworfen; das in Ä. aufgenommene Destillat wurde wie oben behandelt und ein dem durch Druckdest. der freien S. erhaltenen analoges Prod. erhalten. Die Totaldrehung der Fl. in dem Rohre betrug $+1°10'$. Ganz ähnliche Verss. mit einem Gemenge aus reiner Ölsäure (100 g) plus α-Capronsäure (11 g), sowie plus dem Fäulnisfettsäurengemisch (18 g) vom Kp. 160—260° (enthaltend d-Valeriansäure, d-Capronsäure u. vielleicht d-Caprinsäure) führte zu einem Prod. von $+1{,}88°$, bezw. $+1{,}20°$ Gesamtdrehung im 2 dcm-Rohr. — Verss. mit Ricinusölsäure führten zu Prodd. mit $+0{,}4°$ bis $+0{,}9°$ Gesamtdrehung im 2 dcm-Rohr. (Biochem. Ztschr. 7. 199—212. 6/12. [12/9.] 1907.) Rona.

A. Künkler und **H. Schwedhelm**, *Über das Verhalten der Fette und fetten Öle zu kohlensaurem Kalk.* Vff. haben die Wrkgg. von Fetten, Ölen, *Wachsen* und *Harzen* auf kohlensauren Kalk, Kochsalz u. Ton untersucht. Die Resultate dieser Unterss. veranlaßten sie, bei der *Entstehung des Petroleums, des Erdwachses* u. verwandter Stoffe zwei Zwischenprodd. anzunehmen, nämlich die Kalksalze u. Ketone. Der Gesamtprozeß wird wie folgt verlaufen:

$$1.\quad \begin{matrix} R\cdot CO_2H \\ R'\cdot CO_2H \end{matrix} + CaCO_3 = \begin{matrix} R\cdot CO_2 \\ R'\cdot CO_2 \end{matrix}\!>\!Ca + CO_2 + H_2O.$$

$$2.\quad \begin{matrix} R\cdot CO_2 \\ R'\cdot CO_2 \end{matrix}\!>\!Ca = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!> CO + CaCO_3.$$

3. Die weitere Zers. der Ketone wird besonders bei Ggw. von Kontaktsubstanzen ($CaCO_3$) bei nicht zu hoher Temperatur wahrscheinlich derart erfolgen, daß ihr O, soweit er nicht gebunden bleibt, hauptsächlich als W. abgespalten wird; bei hoher Hitze dagegen dürfte er CO und CO_2 bilden. Ferner sei erwähnt, daß in gemischten Ketonen, wenn sie unter Wasseraustritt reagieren, der C der Ketogruppe leicht asymmetrisch werden kann, was vielleicht in Beziehung zur optischen Aktivität stehen könnte. Auch erklärt sich so das Vorhandensein hochmolekularer Verbb. mit verzweigter Kette, also hochviscoser Stoffe. Die Entfernung des O der Fettsäuren vollzieht sich zumeist auf oder nahe der Erdoberfläche, so daß die Hauptmenge der CO_2 ungehindert entweichen kann. Die geringe Menge der in den Erdöllagern vorkommenden CO_2 wäre damit erklärt. C entsteht als Rückstand nicht. (Seifensieder-Ztg. 35. 165—66. 19/2.) Heiduschka.

W. Gothan, *Zur Entstehung des Gagats.* Vf. gelangt durch Unters. des V. von Yorkshire und Württemberg zu folgender Definition: Gagat ist ein vor u. vielleicht noch nach der Einbettung in weichschlammigen Sapropelit zersetztes und stark erweichtes Holz, das als Holz die Inkohlung u. vermöge der aufgenommenen Sapropelbestandteile den Bituminierungsprozeß durchgemacht hat, wobei immer eine sehr starke Schrumpfung nebenhergeht. (Vergl. dazu Chem. News 94. 281. 314; C. 1907. I. 658. 659.) (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 221—27. [20/2.*].) Etzold.

Analytische Chemie.

L. Rosenthaler, *Zur entfärbenden Wirkung der Kohle.* (Vgl. Rosenthaler u. Türk, Arch. der Pharm. 244. 535; C. 1907. I. 297). Vf. widerspricht der An-

sicht von GLASSNER u. SUIDA (LIEBIGs Ann. **357**. 95; C. **1907**. II. 1995), daß die Konzentration der wss. Lsg. der *Farbstoffe* in bezug auf das *Aufnahmevermögen der Kohlen* keine irgendwie nennenswerte Rolle spiele, und daß der Vorgang der Entfärbung von Fll. durch animalische Kohlen im wesentlichen auf einem chemischen Vorgang beruhen dürfte. Die durch Kohlen bewirkten Entfärbungs- u. Adsorptionserscheinungen sind nach Ansicht des Vf. physikalische Vorgänge, modifizierbar durch Rkk., die zwischen Bestandteilen der Kohlen und den zu absorbierenden Stoffen vor sich gehen können. (Arch. der Pharm. **245**. 686—89. 18/1. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Jakob, *Aufschließ- und Destillationsapparat für Stickstoffbestimmungen*. Der im Original ausführlich beschriebene u. durch Abbildung erläuterte App. (D.R.G.M. Nr. 304262) bietet außer seiner bequemen Handhabung noch den Vorteil, daß die bei Benutzung der bisher gebräuchlichen App. aufgetretenen Fehler beseitigt sind. Zu beziehen von H. LEHR, Isenburg, und J. GEISSEL, Apparatebauanstalt, Frankfurt a. M. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 122—23. 1/3.) VOLLAND.

George Steiger, *Ein neues Colorimeter*. Die Konstruktion des vom Vf. angegebenen Colorimeters kann nur mit Hilfe mehrerer Abbildungen beschrieben werden, deren Wiedergabe an dieser Stelle nicht möglich ist. Es sei deshalb auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 215—19. Febr. 1908. [31/10. 1907.] U. S. Geological Survey, Chem. Lab.). ALEXANDER.

G. Rösing, *Ein neuer Apparat zur Demonstration des Kondensationsvermögens des Bodens für Ammoniak*. Der von WOHLTMANN und SCHNEIDER (Chem.-Ztg. **29**. 810; C. **1905**. II. 650) beschriebene App. wurde dahin abgeändert, daß die mit trocknem NH_3 beschickte Meßröhre in oben trichterförmige Sperrzylinder taucht, so daß das Gasvolumen vor und nach der Absorption auf den herrschenden Luftdruck gebracht werden kann und so eine Berechnung der Gewichtsmenge möglich wird. Die vom Vf. ausgeführten Bestst. mit ca. 10 g schweren Bodenzylinderchen, die nach dem Pressen 3—4 Tage bei 100° u. sodann im Vakuum über kons. H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden, zeigten befriedigende Übereinstimmung. Die von 10 verschiedenen Stellen eines Feldes stammenden Proben (von der Ackerkrume u. dem Untergrund entnommen) kondensierten auf 100 g trocknen Boden im Mittel 0,534 g (0,401—0,660 g) NH_3. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **11**. 123—27. Februar. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Bodenlehre u. Pflanzenbau d. landw. Akad.) MACH.

M. Dennstedt, *Neue Erfahrungen bei der vereinfachten Elementaranalyse* (vgl. auch S. 698). Vf. teilt eine Methode mit, die für jede Substanz beliebiger Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit gleich gut verwendbar ist. Dieselbe erfordert etwas mehr Zeit und ist hauptsächlich für den Anfänger bestimmt; nach einiger Übung läßt sie sich beschleunigen. Im vorderen Teile des Einsatzrohres kondensiert sich hierbei auch bei schwerflüchtigen Stoffen nichts, so daß ein Ton- oder Asbeststreifen unter dem eingelegten Glasstab entbehrlich ist. — Als Grund für die häufig beobachtete Tatsache, daß 3—4 mg W. zuviel gefunden werden, hat sich herausgestellt, daß das $CaCl_2$ des unmittelbar am T-Stück der doppelten O-Zuführung sitzenden $CaCl_2$-Rohres feucht geworden war; das Verbrennungsrohr muß gut verschlossen aufbewahrt werden. Zudem ist das Chlorcalcium pro analysi nicht selten recht feucht; ein vorsichtiges Erhitzen desselben vor dem Füllen des Rohres ist zu empfehlen. Auch auf Spuren etwa vorhandener CO_2 ist zu achten. Ein Anschmelzen des Einsatzrohres an das Verbrennungsrohr und dadurch be-

dingtes Springen des letzteren verhindert man z. B. durch ein unter die Mündung des Einsatzrohres geschobenes Stückchen Pt-Blech. Bei S-Bestst. muß man Verbrennungs- und Einsatzrohr abspülen und das Schiffchen dreimal mit wenig h. W. ausziehen. Vor der ersten Benutzung ist das Schiffchen bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Rk. mit verd. HCl zu kochen. Rohre aus Quarzglas bieten viele Bequemlichkeiten, halten aber gleichfalls Spuren H_2SO_4 zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 600—4. 7/3. [12/2.] Hamburg. Chem. Staatslab.) JOST.

Gottfried Jakob, *Die calorimetrische Heizwertbestimmung von Kohle mit besonderer Berücksichtigung der Calorimetereichung.* Die Unters. der Kohle sollte im Betrieb ebenso regelmäßig erfolgen, wie die jedes anderen angelieferten Rohstoffes. Dabei kommt praktisch nur die Unters. in der Verbrennungsbombe oder dergl. in Betracht, denn die Berechnung aus der Elementaranalyse ist sehr ungenau (um ca. 2% falsch bei Steinkohlen, um ca. 5% bei Braunkohlen), u. Verdampfungsversuche an Dampfkesseln unter gleichzeitiger Best. der Verluste sind sehr unbequem.

Die gebräuchlichen Bombenmodelle und ihre Handhabung werden mit großer Ausführlichkeit geschildert, an der Hand zahlreicher Abbildungen. Behandelt werden die Calorimeter von FISCHER und von CARPENTER, die mit strömendem Sauerstoff arbeiten. Letzteres ist zugleich Thermometer, da das rings verschlossene Calorimeter in ein kalibrisches Glasrohr mit engem Lumen endigt, an dem die Wärmetönung abgelesen und durch eine Eichung des App. mit reiner Kohle auf Prozente Kohle umgerechnet wird. Dann werden die *Verbrennungsbomben* nach BERTHELOT, MAHLER, HEMPEL, LANGBEIN, KRÖKER und die vom Vf. angegebene behandelt. Letztere hat einen quadratischen Längsschnitt, wodurch der Platinverbrauch ein Minimum wird. Dieselbe Gestalt hat das Calorimeter, um den Verlust durch Strahlung möglichst klein zu machen. Wie die KRÖKERsche Bombe erlaubt sie eine bequeme Analyse der Verbrennungsgase. Das Zuleiterohr für den Sauerstoff u. das Ableiterohr für die Gase befindet sich nicht im Deckel, sondern an den Seitenwänden der Bombe (einem Tiegel aus Flußeisen). Der Deckel trägt nur die Zuführungen für den Zündstrom. Der Verbrennungskorb ist etwas größer als gewöhnlich und hat oben kleine, schräge Deckwände, um Verluste durch Verstäuben zu vermeiden; die Rückstände können, da der Korb abnehmbar ist, leicht in ihm bestimmt werden, ebenso das Verbrennungswasser, da der Platinbelag der Bombe wie eine Schale herauszunehmen ist. (Zu beziehen von FR. HUGERSHOFF-Leipzig und HEINRICH LEHR-Isenburg-Hessen.) Zur Verbrennung in den Bomben verwendet man am besten Pastillen aus lufttrockenem Kohlepulver. Bei den üblichen Bombenmodellen genügen 12 Atm. Sauerstoffdruck für 1 g Kohle, doch ist es ratsamer, bis zu dem doppelten Druck zu gehen. Es ist praktisch, das Calorimeter durch einen Luft- u. einen Wassermantel zu isolieren; statt des Wassermantels verwendet der Vf. Glycerin. Zum Betreiben der Rührung empfiehlt der Vf. ein von HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehendes Uhrwerk; zur Zündung eine Tauchbatterie.

Schließlich wird das PARRsche Calorimeter ausführlich behandelt, aber ungünstig kritisiert. (Verbrennung in einer Patrone mit Natriumsuperoxyd, eventuell mit Zuschlägen).

In Amerika u. Frankreich legt man der Wertschätzung der Kohlen den oberen Heizwert zugrunde, bei dem also fl. W. als Verbrennungsprod. angenommen ist, in Deutschland wird der untere berücksichtigt. (Verhältnis der Steinkohlen etwa 7500 : 7200, bei Braunkohlen 4500 : 4200.) In der Praxis kann man nun in der Tat nicht die gesamte latente Wärme des Wasserdampfes gewinnen, doch plädiert der Vf. aus theoretischen Gründen für die Annahme des oberen Heizwertes zur Vergleichung u. für die Angabe u. Best. beider Zahlen. Um den unteren Wert

zu erhalten, ist außer der calorimetrischen Best. noch eine analytische, nämlich die der Menge des gebildeten W., nötig. Wenn man wie bisher den Heizwert auf Wasserdampf von 100° bezieht, müßte man auch die Kohlensäure auf 100° beziehen, was eine merkliche Korrektur bedingen würde. Will man die Vergleichswerte der Praxis nach Möglichkeit anpassen, so müßte man auch die zur Erwärmung des Luftstickstoffs nötige Wärmemenge in Abzug bringen. Der Vf. zeigt an einem Beispiel, daß durch Anbringung beider Korrekturen der Nutzeffekt einer Anlage von 65 auf 67% steigt! Der Vf. schlägt daher andere Definitionen für den Heizwert vor.

Die — oft ungenügend genau ausgeführte — Best. des Wasserwertes wird ausführlich besprochen. Bei der Eichung durch die Verbrennung von Standardsubstanzen soll die Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers 2—5° betragen. (Der Vf. hat nur 1000 g W. im Calorimeter!) Die Auswägemethode wird verworfen und der Verbrennungsmethode auch der Mischungsmethode gegenüber der Vorzug gegeben. Man hat für verschiedene Temperaturerhöhungen zu eichen und den Wasserwert für jede Best. graphisch aus der Eichkurve zu interpolieren.

Die am Resultat anzubringenden Korrekturen werden besprochen. Der Vf. empfiehlt, für jedes Prozent S, falls die Bombe 10 ccm W. enthält, 22,5 Cal. abzuziehen, um die Verhältnisse der Praxis möglichst anzupassen. Nach dem Titrieren des säurehaltigen W. mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ wird zur Best. des Nitrats von einer Sodalösung zugesetzt, die 3,706 g Na_2CO_3 im Liter enthält, da 1 ccm dieser Lsg. einer Cal. entspricht. Um den Fehler durch Strahlungsverlust klein zu machen, werden die Messungen bei Zimmertemperatur begonnen, aber weder bei der Eichung, noch bei den späteren Messungen eine Korrektur angebracht; interpoliert man den Wasserwert für die bei jeder Kohleuntersuchung gefundene Temperaturerhöhung, so sind die Strahlungsverluste berücksichtigt. — Eine Best. der Verbrennungsprodukte, die in den Bomben von Kröker und Jakob leicht auszuführen ist, empfiehlt sich stets u. ist für die Angabe des unteren Heizwertes unerläßlich; man stelle zwei Verss. an, einen unter Eingabe von W. in die Bombe zur Best. der SS., einen zweiten ohne W. Zum Schluß gibt der Vf. Beispiele mit vollständigen Zahlenangaben. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 281—89. 1/6.; 313—18. 15/6.; 337—43. 1/7.; 369—73. 15/7.; 499—505. 1/10.; 533—45. 15/10.; 565—70. 1/11.; 597—605. 15/11. 1907. Frankfurt a. M. Brauerei Binding A.-G.) W. A. Roth-Greifsw.

Schwefelbestimmung *in Eisen und Stahl.* Bericht über die Arbeiten der vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Chemikerkommission, erstattet von **H. Kinder** (unter Beiträgen von **Corleis, Wilh. Schulte, Salomon, Glebsattel, Nic. Wolff, Philipps** und **Schüphaus**). Nach Corleis (1897) wächst mit steigender Konzentration der HCl auch der gefundene S-Gehalt, um bei Verwendung von HCl D. 1,19 den Höchstgehalt zu erreichen und bei den verschiedenen Roheisensorten, sowie bei Kupfer- und Wolframstahl wird trotz Anwendung eines Glührohres nach W. Schulte u. L. Campredon mit verd. HCl nicht aller Schwefel gefunden, sondern ein Teil bleibt im Lösungsgefäß zurück. Bei Anwendung von kons. HCl kann das Glührohr entbehrt werden. Die von der Kommission angestellten gleichartigen Verss. haben diese Befunde vollauf bestätigt und weiter festgestellt, daß die Lösungsdauer von erheblichem Einfluß auf die gefundenen S-Gehalte ist, so zwar, daß bei rascher Arbeitsweise Werte erhalten werden, welche der Wirklichkeit am meisten entsprechen. Die Kommission hält daher die Verwendnng von kons. HCl D. 1,19 zum Auflösen des Probegutes für unbedingt erforderlich, dahingegen das Glührohr für entbehrlich. Für strittige Fälle schlägt sie die Bariumsulfatmethode als Normalmethode vor unter Beobachtung nachstehender Vorsichtsmaßregeln:

Man löst 10 g des unbedingt rostfreien Probegutes mit 100 ccm reiner HCl (D. 1,19), nachdem vorher die Luft durch CO_2 aus dem App. verdrängt worden ist u. legt 50 ccm einer Bromsalzsäure vor, die erhalten wird durch Lösen von 200 g Br in 4 l verd. HCl 1 : 3 u. deren S-Gehalt durch blinde Vers. bestimmt wird. Der Bromsalzsäure setzt man zweckmäßig etwas H_2SO_4 zu, um den durch die Löslichkeit des $BaSO_4$ bedingten Fehler zu beseitigen; man beschleunigt das Lösen möglichst durch Erwärmen, kocht nach dem Lösen noch 5 Minuten, leitet 5 Minuten CO_2 durch den App., spült die Bromsalzsäure in eine Porzellanschale, setzt 5 ccm einer 10%igen Na_2CO_3-Lsg. zu, verdampft zur Trockne, nimmt mit 10 ccm verd. HCl 1 : 1 und wenig W. auf, filtriert, erhitzt das etwa 100 ccm betragende Filtrat zum Kochen, fällt mit h. $BaCl_2$-Lsg., kocht nochmals 5 Minuten, läßt zum Absitzen des Nd. an einem warmen Ort am besten über Nacht stehen, filtriert den Nd. durch ein dichtes, aschefreies Filter, wäscht mit h. W. chlorfrei, trocknet im Porzellantiegel Filter u. Nd. zunächst vorsichtig, befeuchtet dann mit einigen Tropfen Ammoniumnitratlsg., trocknet wieder und verascht. Von dem erhaltenen Gewicht ist die durch den blinden Vers. ermittelte $BaSO_4$-Menge der Bromsalzsäure und der Na_2CO_3-Lsg. in Abzug zu bringen. Faktor für S = 13,744. — Zum bequemen Abmessen der Bromsalzsäure hat CORLEIS den App., Fig. 33, konstruiert, der nach Möglichkeit ein Entweichen schädlicher Bromdämpfe verhindert.

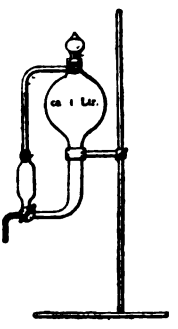


Fig. 33.

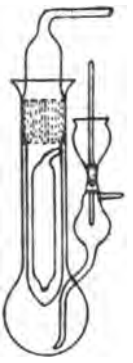


Fig. 34.

Für Betriebsanalysen eignet sich die Cadmiumsulfidmethode mit nachfolgender Titration des CdS durch Jod unter Berücksichtigung der bei der gewichtsanalytischen Best. erwähnten Vorsichtsmaßregeln. Zweckmäßig legt man hierbei eine mit etwa 50 ccm W. beschickte Waschflasche vor, welche die Hauptmenge der übergehenden HCl zurückhält, H_2S aber nicht, da die Fl. sich fast bis zum Sieden erwärmt. CORLEIS hat dafür einen *Lösungskolben* konstruiert, bei welchem die *Waschflasche* in Innern des Halses *eingebaut ist* (vergl. Fig. 34). Die $CdCl_2$-Lsg. stellt man her durch Lösen von 20 g $CdCl_2$ in 1 l W. 50 ccm dieser Lsg. versetzt man vorteilhaft mit 25 ccm einer k. gesättigten Lsg. von essigsaurem Ammonium, um noch übergehende HCl unter Freiwerden von Essigsäure zu binden. Oder man verwendet zur Absorption des H_2S 50 ccm einer ammoniakalischen $CdCl_2$-Lsg., die hergestellt ist durch Lösen von 20 g $CdCl_2$ in 400 ccm W. u. Verdünnen mit NH_3 von D. 0,96 auf 1 l. Man filtriert den erhaltenen CdS-Nd. durch ein Papier- oder Asbestfilter, wäscht mit W., spült ihn mit Filter in eine 500 ccm Kochflasche, setzt Jodlsg. im Überschuß zu, sowie 10 ccm HCl von D. 1,19, verd. auf etwa 300 ccm u. titriert mit einer Lsg. von Natriumthiosulfat (aus 8,4 g krystall. Salz und 8 g $NaHCO_3$ in 500 ccm W., weiteres Verdünnen, bis 1 ccm = 1 ccm Jodlsg. entspricht) mit Stärkelsg. als Indicator. Zur Herst. der Jodlsg. löst man 7,94 g Jod und 16 g KJ in 100 ccm W. und verd. auf 1 l; 1 ccm Jodlsg. = 0,001 g S; zur Herst. der Stärkelsg. rührt man 5 g Kartoffelstärke mit wenig k. W. an, verd. auf 1 l, fügt 2 g HgJ_2 zu, kocht die milchige Lsg., bis sie durchsichtig erscheint, und keine Knötchen mehr sichtbar sind. Die CdS-Titrationsmethode liefert sehr brauchbare Resultate. (Stahl u. Eisen **23**. 249—54. 19/2.)

BLOCH.

F. W. Hinrichsen und **M. Frank**, *Über die Phosphorbestimmung im Stahl.* Die Fällung der P_2O_5 als Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure ($P_2O_5 \cdot 24MoO_3$) ist, wenn sie in der Kälte und bei Vermeidung eines zu großen Überschusses der Mo-Lsg. stattfindet, auf etwa 1% des Wertes genau; dies genügt für die Best. kleiner Mengen P, wie sie in Stählen vorkommen, u. bietet den Vorteil, daß der gewogene Nd. etwa das 60-fache des Gewichts des P-Gehalts beträgt. Infolge mehrfacher Unterschiede in den hiernach gewonnenen Ergebnissen bei verschiedenen Analytikern wurde der Einfluß eines etwaigen As-Gehalts von Stahlproben auf die P_2O_5-Best. durch Verss. nachgewiesen. Zu dem Zweck wurden zunächst 13 Stahlproben auf As geprüft und der Gehalt daran zu 0,01—0,03% bestimmt; es wurden 5 g Stahlspäne in einem Arsendestillationskolben mit 65 g einer schwach sauren, konz., wss. $FeCl_3$-Lsg. behandelt, bis das Fe sich gel. hatte; nach Zusatz von 150 ccm HCl (D. 1,19) wurde am Kühler erwärmt, bis sich alles gel. hatte, rasch 100 ccm der Lsg. abdestilliert und im Destillat das As wie üblich bestimmt. Um den Einfluß des As festzustellen, wurde in 5 dieser Stahlproben (mit 0,02—0,03% As) der P-Gehalt sowohl im ursprünglichen Material bestimmt, als auch nach Entfernung des As nach folgendem Verf.: 5 g Stahl wurden in HNO_3 gel., die Lsg. eingedampft, die Nitrate durch Glühen zerstört und der Rückstand in HCl aufgenommen. Die Reduktion des $FeCl_3$ geschah, indem die 40° warme Lsg. mit 0,1 g KJ versetzt und das sich ausscheidende Jod fortgesetzt durch wss. SO_2 entfernt wurde. Das As wurde dann mit H_2S gefällt, das Filtrat hiervon eingedampft, wieder oxydiert und in der Lsg. nach Zusatz von 30 g festem $NH_4 \cdot NO_3$ die P_2O_5 mit Ammoniummolybdat nach FINKENER gefällt. Die Verss. zeigen, daß der durch das Mitfällen von As bedingte Fehler bis 0,012% beträgt; in diesem Höchstfalle sind 60% des gesamten As in den Nd. übergegangen (bei einem Gehalt von 0,02% As wurden gefunden im ursprünglichen Material 0,062% und nach Ausfällung des As 0,050% P).

Zur Aufklärung dieser Erscheinungen haben Vff. planmäßige Unterss. über das *Verhalten der P_2O_5 gegen Ammoniummolybdat bei Gegenwart von As_2O_5* ausgeführt. Es wurden jedesmal 50 ccm einer Eisenlsg. (= 5 g Stahl) mit wechselnden Mengen zweier P_2O_5-Lsgg. (25 ccm = 0,00275 g, bezw. 0,00325 g P) u. zweier As_2O_5-Lsgg. (10 ccm = 0,00266 g, bezw. 0,01065 g As) versetzt, bis zur beginnenden Abscheidung basischer Salze eingedampft, hierauf mit etwas HCl bis zur Auflösung des Nd. und mit 100 ccm der Ammoniummolybdatlsg. versetzt u. nach ½ Stunde 30 g festes $NH_4 \cdot NO_3$ unter Umrühren darin gel.; nach 24 Stunden wurde der Nd. abfiltriert, seine Hauptmenge in einen Porzellantiegel abgespritzt, der Rest mit NH_3 vom Filter gel., mit HNO_3 wieder gefällt, mit der Hauptmenge vereinigt, dann eingedampft u. nach dem Vertreiben der Ammoniumsalze bis zur beginnenden Blaufärbung erhitzt und gewogen. Die Ergebnisse der Unterss. sind, daß reine As_2O_5-Lsg. unter gleichen Bedingungen nicht gefällt, das As durch den P also nur mitgerissen wird. Die hierdurch bedingten Fehler übersteigen bei einem As-Gehalt bis etwa 0,05% As nicht den Betrag von 0,015% im P-Gehalt. Die Mitfällung des As wird durch die Ggw. von NH_4Cl begünstigt, durch freie HCl, weniger durch einen Überschuß der Fällungsmittel zurückgedrängt, ist jedoch ohne vorherige Entfernung des As nicht völlig zu vermeiden. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 293—302. Abt. 5 [allgem. Chemie]; Stahl u. Eisen **28**. 295—98.)
RÜHLE.

Hans Reckleben u. **Georg Lockemann**, *Über die Reinigung des Wasserstoffgases von seinem Arsengehalt.* Zur Befreiung des durch Einw. von SS. auf Metalle dargestellten Wasserstoffs von seinem Arsengehalt untersuchten Vff. auf Grund ihrer früheren Verss. (vgl. hierzu: LOCKEMANN, Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 491; C. **1905**. I. 1301, und RECKLEBEN u. LOCKEMANN, Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 275;

C. **1906**. I. 1049, sowie S. 408 u. 1067) eine Reihe von Absorptionsmitteln, indem sie das Wasserstoffgas gewöhnlich mit einer Geschwindigkeit von 2—3 l in der Stunde durch das Waschgefäß schickten und das austretende Gas durch Einleiten in ammoniakalische Silberlsg. oder (meistens) nach Trocknen mit krystallisiertem Calciumchlorid durch Erhitzen im Glührohr eines MARSHschen App. auf Reinheit prüften. Von flüssigen Absorptionsmitteln erwies sich für den genannten Zweck eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung am vorteilhaftesten. Auch Silbernitrat in 5—10%ig., besonders ammoniakalischer Lsg. ist sehr wirksam; gleichzeitig kann man an der Menge des Nd. ungefähr den As-Gehalt des Gases beurteilen. Quecksilberchloridlösung ist nur so lange zuverlässig, als der entstehende Nd. weißlichgelb aussieht; wird er orangefarben, so ist die Wrkg. geringer. Von festen Absorptionsmitteln ist besonders *Kupferoxyd* zu empfehlen (durch Fällen einer h. Kupfersulfatlsg. mit Kalilauge, Abfiltrieren, Auswaschen u. Trocknen bei 100° zu erhalten und im fein zerriebenen Zustande in einer 20 cm langen und 1 cm weiten Glasröhre verwendet); dasselbe hält nicht bloß Arsenwasserstoff, sondern auch viele andere Verunreinigungen (z. B. H_2S) zurück. Auch Jod ist brauchbar, wenn noch eine Fl. zur Fortnahme des entstehenden Jodwasserstoffs u. der geringen Joddämpfe hintergeschaltet wird. Für die Gewinnung von technisch brauchbarem Wasserstoffgas dürfte sich, da Permanganat und Kupferoxyd zu teuer sind, besser *Hypochlorit* als Eau de Javelle oder Chlorkalk empfehlen, jedoch muß dabei die Hypochloritlsg. über eine große Oberfläche (Bimsstein) berabtropfen, bezw. der Chlorkalk andauernd mit W. berieselt werden, damit sich immer wieder eine wirksame Oberfläche bildet. Bichromat ist unbrauchbar, rauchende Salpetersäure und Brom absorbieren zwar gut, besitzen aber unangenehme, für die Reinigung des Wasserstoffs störende Eigenschaften; allenfalls kann Brom zur Isolierung von Spuren von AsH_3 aus großen Gasgemengen verwendet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 433—36. 6/3. [11/1.] Leipzig. Inst. v. G. BECKMANN. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) DITTRICH.

Georg Lockemann, *Über den Nachweis geringer Mengen Arsenik.* (Nachschrift zu vorsteh. Ref.) Zu der Arbeit von CHAPMAN u. LAW (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 67; C. **1907**. I. 667) bemerkt Vf., daß für die gewöhnlichen toxikologischen Arbeiten eine derartige peinliche Genauigkeit, welche den Nachweis von 0,0001 mg As im Wasserstoff gestattet, nicht notwendig sei, und daß man sich dann mit $^1/_{100}$ mg als Grenze begnügen soll; handelt es sich aber um physiologische Probleme, für welche Vf. seine Unterss. braucht, dann ist die weitgehendste Genauigkeit erforderlich. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 436. 6/3. [11/1.] Leipzig. Inst. v. G. BECKMANN. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) DITTRICH.

W. A. Druhel, *Die volumetrische Bestimmung von Kalium als Kobaltinitrit.* Die Vff. bestimmten die besten Bedingungen für Ausfällung und Filtration des Kaliumkobaltnitrits und kürsten die Best. des K ab durch direkte Oxydation mit $KMnO_4$, ohne vorherige Zers. des Nd. und Entfernung des Co (vgl. ADIE, WOOD, Journ. Chem. Soc. London **77**. 1076; C. **1900**. II. 782). — Man fällt das K durch einen Überschuß von Natriumkobaltinitrit, dampft auf dem Wasserbad bis zur Pastenkonsistenz ein, kühlt ab, löst das überschüssige Natriumkobaltinitrit mit k. W. unter Umrühren, läßt absetzen, filtriert durch Asbest, wäscht gut mit k. W. und oxydiert mit sd., auf ihr 10-faches Vol. verd. n. $KMnO_4$-Lsg. Dann gibt man H_2SO_4 zu, entfernt den Überschuß an $KMnO_4$ mit überschüssiger Oxalsäure und titriert mit $KMnO_4$ zurück. Die K-Menge findet man durch Multiplizieren des Sauerstoffwertes des verwendeten $KMnO_4$ mit dem Faktor 1,09. — Ca und Mg scheinen nicht zu stören, während bei Ggw. von Ba und Sr zu hohe Resultate

erzielt werden. Das Verf. kann auch in Ggw. von H_3PO_4 benutzt werden und ist deshalb für die Best. von *K_2O in Düngern* verwendbar. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 433—38. November 1907; Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 223—29. 25/11. [11/10.] 1907. Kent Chem. Lab. of YALE Univ.) HÖHN.

E. Podreschetnikow, *Über eine neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Natriummonosulfids.* Titriert man Na_2S-Lsg. mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator bis zur Farblosigkeit und setzt dann Formaldehyd zu, so kehrt die Rosafärbung wieder zurück, vermutlich infolge der Rk.: $NaSH + CH_2O = H_2C<^{OH}_{SH} + NaOH$. Das durch Formaldehyd freigemachte Alkali wird durch nochmalige Titration bestimmt. — Bei der Durchführung der Analyse löst man 9,052 g Na_2S in 500 ccm destilliertem, frisch ausgekochtem W., verd. 10 ccm dieser Lsg. mit 150 ccm W., setzt Phenolphthalein zu und titriert mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 bis zur Farblosigkeit; dann gibt man 10 ccm einer n. Lsg. von Formaldehyd zu und titriert nochmals mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4. (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 388. 1/12. 1907. Ivanovo-Wosnessensk. Lab. d. KUWAJEWschen Manuf.) HÖHN.

Fernand Repiton, *Bestimmung des Magnesiums; allgemeine titrimetrische Methode.* Bei der gebräuchlichen Best. des Mg als $Mg_2P_2O_7$ nimmt man an, daß der aus einer Mg-Lsg. durch Alkaliphosphat und NH_4Cl ausgefällte Nd. die Zus. $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ besitzt, indes ist eine Gewähr hierfür nicht immer gegeben, vielmehr liegt die Möglichkeit vor, daß sich Niederschläge von der Zus. $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ oder $Mg_3(PO_4)_2$ bilden, und demgemäß die Best. falsch ausfällt. — Folgendes Verf. vermeidet diesen Übelstand. Man dampft die phosphathaltige Mg-Lsg. mit überschüssiger HNO_3 ein, nimmt mit HNO_3 auf, versetzt mit überschüssigem NH_4-Molybdat, filtriert, wäscht mit NH_4-Nitrat aus, behandelt das Filtrat mit HNO_3, neutralisiert mit NH_3, dampft zur Trockne, nimmt mit verd. HNO_3 auf, bringt die Lsg. in einen Meßkolben, fügt eine bekannte Menge überschüssiges $(NH_4)_3PO_4$, 2% Citronensäure und NH_3 hinzu, verschließt, schüttelt, läßt 24 Stdn. stehen, füllt bis zur Marke mit NH_3 auf, filtriert und titriert einen aliquoten Teil mit Uranlsg.; vorher berechnet man, wieviel überschüssiges $(NH_4)_3PO_4$ annähernd in der zu titrierenden Lsg. enthalten ist, bringt in ein Becherglas annähernd dieselbe Menge einer mit Ferrinitrat titrierten $(NH_4)_3PO_4$-Lsg., und titriert diese gleichfalls mit Uranlsg. — Enthält die zu analysierende Mg-Lsg. kein Phosphat, so fällt die Behandlung mit NH_4-Molybdat fort. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 33—35. Januar.) HENLE.

T. Slater Price, *Die elektrolytische Fällung von Zink mit bewegter Elektrode.* II. (I. Mitteilung Chem. News **94**. 18; C. **1907**. I. 1076) Vf. berichtet über weitere Verss. mit rotierender Kathode u. der Quecksilberkathode von KOLLOCK u. SMITH (Journ. Amer. Chem. Soc. **27**. 1255 und 1527; C. **1905**. II. 1284 und **1906**. I. 598). Bei letzterer Methode fand er immer zu hohe Werte im Vergleich mit anderen Kathoden. Mit der rotierenden Kathode machte Vf. einige Verss., ohne das Platin vorher zu versilbern. Wenn der Zn-Nd. einige Zeit auf der Kathode gelassen wird, tritt aber Legierung mit dem Platin ein. Als Zusatz zum Elektrolyten diente Na_2SO_4, Natriumacetat, Eg., einige Male NH_3. Die erhaltenen Resultate sind durchweg zu hoch, trotzdem häufig etwas Zn im Elektrolyten verblieben war. Vf. führt das zu hohe Gewicht auf B. von Zinkschwamm zurück. In manchen Fällen wurden gute Resultate erhalten, in anderen nicht. In Ggw. von NH_3 fiel alles Zn, das Gewicht blieb aber zu hoch. Es empfiehlt sich, Silber- u. Zink-Ndd. jedesmal zusammen abzulösen und aufzubringen und keine neuen auf die alten zu bringen. Die Versilberung mit der rotierenden Kathode vollzieht sich sehr schnell.

Mit rotierender Kathode erhält man befriedigende Resultate in einem Elektrolyten, der 2 g Natriumsulfat und 1 g Natriumacetat enthält. Eine geringe Trübung verschwindet beim Einschalten des Stromes. Das Verkupfern der Kathode ist von derselben Wrkg. wie das Versilbern. Das Abscheidungspotential des Zn wird geändert, wenn es auf ein Metall abgeschieden wird, mit dem es Legierungen bildet. Die Umdrehungszahl pro Min. war 600—700, aber schon von 300 an werden die Resultate befriedigend. Der Strom war 2 Amp. und die Zeit 14 Min. Wichtig ist, den Nd. so zu trocknen, daß die Verbrennungsgase ihn nicht treffen können, also z. B. im Dampftrockenschrank. — Mit 3 g $(NH_4)_2SO_4$ + NH_3 waren die Resultate durchweg um ein geringes (bis 0,08 : 22,80% Zn) zu hoch, aber doch befriedigend. — Auf Zusatz von *Natriumhydroxyd* (4 g) zur *Zinksulfatlsg.* waren die Resultate noch etwas größer. — EXNER u. INGHAM empfehlen, die Zinksulfatlsg. mit Natriumacetat u. Essigsäure vor der Elektrolyse zum Kochen zu erhitzen, die Resultate sind aber dann nicht befriedigend. Mit k. Lsgg. ist der Nd. vollständig, festhaftend und etwas dunkler als in Ggw. von Natriumsulfat. — Ammoniumacetat gab viel zu hohe Werte. — Wiederholte Verss. mit Natriumsulfat zeigten, daß die Resultate nicht zuverlässig sind.

Die Verss. nach KOLLOCK u. SMITH mit Quecksilberkathode u. sich drehender Anode ergaben immer zu niedrige Werte. Diese sind nach eingehenden Unterss. auf Verluste an Zink u. Quecksilber beim Waschen derselben zurückzuführen. Die Trennung des Amalgams vom Elektrolyten durch einen Trichter führt auch nicht leicht zu guten Resultaten. Die besten Resultate erhält man also bei der Elektrolyse von Zinksulfatlsgg. mit rotierender Kathode in einem Elektrolyten, der 2 g Na_2SO_4 und 1 g Natriumacetat enthält. (Chem. News **97**. 89—90 u. 99—102. 2/2. u. 28/2. 1908. [19/3. 1907.].) MEUSSER.

Wm. Herbert Keen, *Volumetrische Methode zur Bestimmung von Zink.* Vf. gibt eine Anzahl von Modifikationen an, die notwendig sind, um die bekannte *volumetrische Methode zur Best. von Zink* durch Titration *mit Kaliumferrocyanidlsg.* zu einer vollkommen zuverlässigen u. allgemein anwendbaren Methode zu gestalten. Die Herstellung u. das Einstellen der erforderlichen Lsgg., sowie die Arbeitsweise bei der Best. des Zinkgehaltes von Rohzink, Zinkerzen, Messing und zinkhaltigen Aluminiumlegierungen werden eingehend beschrieben. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 225—33. Febr. Philadelphia. Lab. of BOOTH, GARRETT and BLAIR.) ALEXANDER.

A. Fischer, *Schnellelektrolytische Trennung von Nickel und Zink.* Es konnte zunächst bestätigt werden, daß die von HOLLARD u. BERTIAUX angegebenen Bedingungen (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 102; C. **1904**. I. 121 und 696) für die Trennung des Ni vom Zn in einer ammoniakalischen, mit $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_3$ u. $MgSO_4$ versetzten Lsg. bei 90° zum Erfolge führen. Den großen Einfluß der Temperatur bei dieser Elektrolyse hat FOERSTER studiert (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 561; C. **1907**. II. 1191). Vf. ist jedoch der Ansicht, daß die Rk.-Widerstände, die durch die Wärmezuführung beseitigt werden, nicht regellos bei den verschiedenen Metallen bei wechselnden Komplexbildnern auftreten, sondern sie scheinen Funktionen der Komplexbildungswärme zu sein. Die Verss., Ni u. Zn nach dem Verf. von HOLLARD zu trennen, scheiterten zunächst an dem Auftreten von NiS bei höherer Stromstärke. Arbeitet man ohne Natriumsulfitzusatz, so muß man die Stromstärke von 0,9 Amp. auf 1,25 steigern, um das Ni innerhalb 50 Min. aus der Lsg. zu entfernen. Diesen übermäßig großen Stromverbrauch führt Vf. auf entstehende, depolarisierend wirkende Oxydationsprodd. des NH_3, die sich durch chemische Rkk. nachweisen lassen, zurück. Fügt man genügend Na_2SO_3 hinzu, so

sinkt die Stromstärke am Ende. Für die schnelle Trennung des Ni vom Zn sind folgende Bedingungen einzuhalten: Zwei konzentrische zylindrische Netzkathoden, Elektrolyt 5 g $(NH_4)_2SO_4$, 1—3 g Na_2SO_3, 30 ccm NH_3 (D. 0,91), je 0,15 g Ni u. Zn als Sulfat, Gesamtvolumen 250—300 ccm, Kontrolle des Kathodenpotentials nach dem Kompensationsverf., Potentialdifferenz der Mercurosulfat-2-n.-Elektrode gegen die Kathode von 1,35 Volt, Stromstärke 1 Amp. ist auf 0,1 Amp. allmählich herabzusetzen. Temperatur sei 90—92°, Dauer ist 20 Min. Das Zink kann man nach Oxydation des Na_2SO_3 durch H_2O_2 und Verjagung des NH_3 durch Erhitzen in 45 Min. mit 2,5 Amp. abscheiden, oder aber unter Bewegung der unveränderten Fl. mit 1,4—1,6 in 30 Min. Die Hilfselektrode erweist sich hiernach als sehr wertvoll zur schnellen Trennung elektrochemisch sehr nahestehender Metalle. (Chem.-Ztg. **33**. 185—86. 22/2.) MEUSSER.

A. Partheil, *Nochmals über Mennige und deren Prüfung.* (Vgl. S. 412.) Vf. spricht sein Bedauern darüber aus, daß ihm die den gleichen Gegenstand betreffende Arbeit von REINSCH (Apoth.-Ztg. **33**. 195) entgangen ist. REINSCH kommt im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis wie Vf. (Arch. der Pharm. **245**. 683. 18/1.) DÜSTERBEHN.

L. Golodetz, *Eine Farbenreaktion für Formaldehyd und Benzoylperoxyd.* Trägt man einige Körnchen Benzoylperoxyd in 10—12 Tropfen kons. H_2SO_4 ein, so zersetzt sich Benzoylperoxyd unter Verpuffen und Aufsteigen von weißen Dämpfen, die nach Benzophenon oder Fluorenon riechen. Setzt man nun zum Gemisch einen Tropfen verd., wss. Formaldehydlsg., so färbt sich die Fl. momentan blutrot. Die Farbe hält sich lange Zeit und verschwindet nur auf Zusatz von viel W. Diese Erscheinung eignet sich zum Nachweis von Benzoylperoxyd einerseits, von welchem einige Milligramme genügen, und von Formaldehyd andererseits, bei welchem die Grenze bei einer Verdünnung 1 : 2500 erreicht ist (0,04%). Andere Benzoylverbb. geben diese Rk. nicht. (Chem.-Ztg. **32**. 245. 7/3. Prof. UNNAs Lab. Hamburg.) BLOCH.

L. M. Dennis u. Ellen S. Mc Carthy, *Die Bestimmung von Benzol im Leuchtgase.* Während nach MORTON (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1728; C. **1907**. I. 509) die von DENNIS u. O'NEILL (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 503; C. **1903**. II. 150) angegebene Methode der *Best. von Bzl. in Leuchtgas* durch Absorption mit Ammonium-Nickelnitratlsg. unbefriedigende Resultate gibt, ist die Methode an anderen Orten mit Erfolg angewendet worden. Nach Verss. der Vff. ist dies darauf zurückzuführen, daß die untersuchten Gassorten einen verschiedenen Gehalt an Cyanverbb. besitzen. Um die Methode allgemein anwendbar zu machen, ist es erforderlich, zur Absorption eine ammoniakal. Nickelcyanidlsg. zu verwenden. Zur Darst. dieser Lsg. löst man 50 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ in 75 ccm W., fügt eine Lsg. von 25 g KCN in 40 ccm W. und 125 ccm NH_3 (D. 0,91) hinzu, schüttelt das Gemisch, bis das Nickelcyanid vollkommen gelöst ist, u. läßt dann 20 Minuten lang bei 0° stehen. Die klare Fl. wird nun von den ausgeschiedenen Kaliumsulfatkrystallen dekantiert und mit einer Lsg. von 18 g krystallisierter Citronensäure in 10 g W. behandelt. Nachdem das Gemisch wieder 10 Minuten lang bei 0° gestanden hat, dekantiert man die überstehende grünlichblaue Fl. u. führt sie in eine Gaspipette ein. Nun fügt man 2 Tropfen fl. Bzl. hinzu u. schüttelt, bis sich das Bzl. mit dem Reagens vereinigt hat. Dies geschieht deshalb, weil nach den Erfahrungen der Vff. Bzl. erst dann quantitativ von dem Reagens absorbiert wird, wenn es schon etwas Bzl. aufgenommen hat. Für das Reagens wird eine HEMPELsche Gaspipette von der Form benutzt, wie sie zur Absorption schwerer KW-stoffe durch rauch. H_2SO_4 angewendet zu werden pflegt. Die obere Kugel, die etwas

größer ist, als bei einer gewöhnlichen HEMPELschen Gaspipette (Durchmesser 4,6 cm) wird mit Glasscherben gefüllt. Zur Ausführung der Best. wird die Gasprobe in einer HEMPELschen Gasbürette abgemessen. Ob Wasser oder Hg als Absperrflüssigkeit benutzt wird, ist gleichgültig. Die Bürette verbindet man mit Hilfe eines gewöhnlichen Kapillarrohres mit der die ammoniakal. Nickelcyanidlsg. enthaltenden Pipette u. läßt das Gasgemisch innerhalb zweier Minuten wiederholt in die Pipette u. wieder zurück in die Bürette treten. Dann nimmt man die Pipette ab u. verbindet die Bürette mit einer anderen, mit 5%ig. H_2SO_4 gefüllten HEMPELschen Pipette (für rauch. H_2SO_4), um das aus dem Reagens aufgenommene NH_3 zu entfernen. Die verd. H_2SO_4 absorbiert das NH_3 nur schwer, das Gasgemisch muß deshalb innerhalb 2 Minuten wiederholt hin u. zurück geleitet werden.

Vff. berichten dann über Verss., aus denen hervorgeht, daß Bzl. durch die angegebene Methode quantitativ aus Gemischen von Bzl. u. Luft u. aus gewöhnlichem Kohlengas entfernt wird, u. daß außer den von KOH-Lsg. absorbierbaren Substanzen weder Äthylen, noch andere Konstituenten des Kohlengases in meßbarer Menge aufgenommen werden. Durch weitere Verss. haben Vff. festgestellt, daß nach der von MORTON (l. c.) vorgeschlagenen Methode der Absorption von Bzl. durch H_2SO_4 (D. 1,84) auch unter gleichen Bedingungen keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden können, u. daß bei veränderten Versuchsbedingungen die Resultate innerhalb weiter Grenzen schwanken. Aus Gemischen, die sowohl Bzl. als auch Äthylen enthalten, wird das Bzl. nicht quantitativ entfernt, dagegen werden unbestimmbare Mengen von Äthylen absorbiert. Außerdem macht bei dem MORTONschen Reagens die Dampfentw. ein genaues Ablesen der Gasvolumina unmöglich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 233—47. Febr. 1908. [Nov. 1907.] Cornell Univ.)

ALEXANDER.

A. Frank-Kamenetzky, *Eine neue Methode der Stärkebestimmung in Getreidearten aus der Extraktausbeute. Die Stärkebestimmung im Mais.* Die Resultate der Unterss. lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Der Stärkewert eines Maises steht in direktem Verhältnis zu der unter ganz bestimmten Voraussetzungen ermittelten Extraktausbeute desselben. Aus dieser läßt sich ohne weiteres der gleiche Stärkewert erhalten, wie mit der Diastasemethode. Die Arbeitsweise ist folgende: Man bereitet zunächst eine Diastaselsg. durch wiederholtes Verreiben von 0,2 g Diastase (von E. MERCK, Darmstadt) mit wenigen ccm W. (das W. muß bei 17,5° einen Refraktometerwert von 15,0 aufweisen). Die ganze Flüssigkeitsmenge soll ca. 15—20 ccm betragen. Nun erwärmt man 5 g des fein gemahlenen Maises in einem ca. 150 ccm fassenden Becher mit 20—25 ccm W. u. 1 ccm der Diastaselsg. im Wasserbade allmählich auf 70°, läßt 1 Stde. bei dieser Temperatur stehen, erhitzt dann 15—20 Minuten lang das Wasserbad bis zum Sieden. Man kühlt jetzt auf 55° ab, setzt den Rest der Diastaselsg. zu und läßt 3—4 Stdn. stehen, u. zwar so, daß die Temperatur bis auf 60—63° steigt. Der Becherinhalt wird nun auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert, im Filtrat die Extraktausbeute mit dem ZEISSschen Eintauchrefraktometer oder durch Best. der D. ermittelt. Die gesuchten Werte sind aus einer vom Vf. aufgestellten Tabelle zu entnehmen. — 2. Aus der Extraktausbeute eines Maises läßt sich ein dem wirklichen Stärkewert sehr nahe liegender Stärke- und Alkoholwert berechnen, in der schon erwähnten Tabelle sind die zusammengehörigen Werte angegeben. — 3. Die Extraktbest. mit dem Eintauchrefraktometer ist ebenso genau und zuverlässig, wie die Ermittlung des Extraktes durch die Best. der D. mit dem Pyknometer. — 4. Die Frage, ob die angegebene Methode auch auf andere Getreidearten übertragen werden kann, bejaht Vf., obwohl er Verss. darüber noch nicht anstellen konnte, doch wird es wohl nicht möglich sein, die für Mais ausgearbeitete Extrakttabelle zu benutzen. (Chem.-Ztg.

32. 157—59. 15/2. 175—76. 19/2. Brennereitechnisches Inst. für Bayern. Weihenstephan.) HEIDUSCHKA.

H. Matthes und **O. Hübner**, *Über die Zersetzung der Lecithinphosphorsäure bei der Aufbewahrung der Teigwaren.* Auf Grund ihrer weiteren Verss. (vergl. Chem.-Ztg. **30**. 250; C. **1906**. I. 1511) teilen Vff. die Ansicht von LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **10**. 153; C. **1905**. II. 1127), daß die Best. der alkohollöslichen Phosphorsäure über den Eigehalt von Teigwaren keine brauchbaren Werte gibt. Vor allen Dingen sei der Unters. des Ä.-, bezw. PAe.-Auszuges Beachtung zu schenken. Auch der Cholesterinrk. kommt nur ein beschränkter Wert zu, da in dem fetten Öl der Cerealien Phytosterin, das die gleichen Rkk. wie Cholesterin gibt, enthalten ist. — Die Best. der *Lecithinphosphorsäure* wird ihren Wert bei Entscheidung der Frage, ob vielleicht verdorbene Eierteigwaren vorliegen, behalten. Vff. empfehlen, diese Waren in guter Verpackung und unter Deklaration des zugesetzten Eigehalts zu verkaufen. Aus den im Original vorhandenen Analysenwerten läßt sich folgendes schließen. Bei langer Aufbewahrung der Teigwaren findet ein Rückgang der alkohollöslichen P_2O_5 statt. Dieser ist am stärksten bei eihaltiger Ware. Bei einer ohne Eizusatz im Laboratorium hergestellten Teigware wurde nach 3 Jahren noch derselbe Lecithin-P_2O_5-Gehalt ermittelt. Die Ansicht von BEYTHIEN und ATENSTÄDT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 681; C. **1907**. II. 349), daß Zersetzung der Lecithinphosphorsäure besonders stattfände, wenn mehr als 45 mg-% vorlägen, können Vff. nicht bestätigen. Auch bei weniger Lecithin-P_2O_5-Gehalt sind Zerss. erheblich. Die Gesamt-P_2O_5 bleibt unverändert. Ein Entweichen der P_2O_5 findet nicht statt. In gerichtlichen Fällen ist die Lecithinphosphorsäurebest. nur mit Vorsicht zur Beantwortung der Frage, wieviel Eier bei Herst. der Eierteigware verwendet worden sind, heranzuziehen. (Chem.-Ztg. **32**. 186. 22/2. Jena. Inst. für Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) VOLLAND.

Hermann Matthes, *Über Puderkakao.* Wird der **Aschengehalt** auf wasser- und fettfreie M. berechnet und hiervon der Gehalt an K_2CO_3 abgezogen, so ergibt sich für die Reinasche eine auffallend konstante Zahl von etwa 7,3%; nur wenige Kakaosorten zeigen hierfür höhere oder geringere Werte. Die Berechnung der Reinasche ist notwendig, da nur dann der Aschengehalt eines mit K_2CO_3 aufgeschlossenen Kakaopulvers mit dem eines nicht aufgeschlossenen, bezw. mit einem flüchtigen Aufschließungsmittel behandelten Kakaopulvers vergleichbar ist. Die Unters. von 37 deutschen Kakaopulvern verschiedenster Herkunft ergibt, daß der **Wassergehalt** von 5 bis über 8% schwankt, so daß es nicht angängig erscheint, hierfür eine höchstzulässige Grenze aufzustellen. Außerdem liegt es auch im Interesse der Fabrikanten selbst, die Kakaopulver so herzustellen, daß sie nicht verderben. Die untersuchten Kakaopulver enthielten sämtlich mehr als den nach BECKURTS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 67; C. **1907**. I. 287) normalen Gehalt an W. von 5%. Der **Ätherextrakt** (vgl. S. 664) der 37 Proben und von 2 Proben Kakaogrus beträgt bei 8 Proben unter 20%, bei 16 Proben 20—25%, bei 8 Proben 25—30% und bei 7 Proben mehr als 30% Butter. Entgegen JUCKENACK (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **10**. 41; C. **1905**. II. 712) sieht Vf. in der Herst. fettarmer Kakaopulver keinen Mißbrauch, da die Frage über den Fettgehalt nur eine solche über den Geschmack und die Bekömmlichkeit ist; von einer Verfälschung kann hierbei nicht die Rede sein. Die **Rohfaserwerte** haben für die Wertbest. der Kakaopulver fast keine Bedeutung mehr (vgl. S. 893), so daß zurzeit nur die mkr. Unters. zum Nachweise der Schalen verbleibt.

(Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 61—66. 29/2. [17/1.] Jena. Inst. für Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) RÜHLE.

E. Feder, *Zur Erkennung von Wasserstoffperoxyd in der Milch.* 5 ccm Milch werden in einem Reagensrohre mit 5 ccm HCl (D. 1,19) u. einem Tropfen schwacher Formalinlsg. gemischt, in ein Bad von etwa 60° eingestellt u. höchstens 3—4 Min. beobachtet. Sind 0,01% H_2O_2 vorhanden, so tritt eine schöne, blauviolette Färbung ein, die bei 0,006% noch deutlich, bei 0,003% nur schwach ist. Von H_2O_2 freie Milch gibt hierbei eine Gelbfärbung. Übersteigt der Gehalt an H_2O_2 nicht 0,06%, so zersetzt sich dieses bald, 0,075% sind noch am folgenden Tage nachzuweisen bei 0,15% und mehr ist H_2O_2 noch nach langer Zeit in der Milch nachweisbar. Die Rk. wird außer durch H_2O_2 auch durch $PtCl_4$, $FeCl_3$, $CuSO_4$ und, was für den Nachweis des H_2O_2 in Milch wichtig ist, auch durch Salpetersäure u. salpetrige S. hervorgerufen. Salpetersäure wirkt indes unter den vorgeschlagenen Bedingungen nicht, sondern ruft erst beim Kochen eine schmutzigviolette Färbung hervor; Spuren salpetriger S. lösen indes die Rk. sofort aus (vgl. VOIBENET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1198; C. **1906**. I. 90); hierauf ist bei Prüfung gewässerter Milch auf H_2O_2 Rücksicht zu nehmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 234—36. 15/2. Aachen. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Martin Fritzsche, *Die bisherigen Erfahrungen und Urteile über die Polenskesche Zahl und ein Beitrag zur Kenntnis derselben bei holländischer Versandbutter.* Es werden alle über das POLENSKEsche Verf. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **20**. 545; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **7**. 273; C. **1904**. I. 905) erschienenen Arbeiten eingehend besprochen und die sich hieraus ergebenden Erfahrungen und Beobachtungen diskutiert. Vf. selbst hat beobachtet, daß nur Bimsstein von solcher Größe und in solcher Menge, daß ein ganz regelmäßiges Sieden stattfindet, geeignet ist, u. empfiehlt, hiervon 0,5 g von der Korngröße 1 mm im Durchmesser zu nehmen. Die von KÜHN (S. 558) gemachte Beobachtung kann Vf. bestätigen; werden nur engmaschige Drahtnetze (Maschenweite 0,5 mm) aus Kupfer oder Messing und Bimsstein in angegebener Größe und Menge verwendet, und wird im übrigen genau nach POLENSKEs Vorschrift (l. c.) gearbeitet, so müssen in jedem Falle gut übereinstimmende Werte erhalten werden.

Vf. zeigt dann an 355 Proben Versandbutter aus allen Provinzen Hollands, mit Ausnahme von Limburg und Seeland, daß für holländische Versandbutter die Grenzen tiefer gesteckt werden müssen, als sie im Durchschnitt nach POLENSKE liegen. Von den 355 POLENSKEschen Zahlen holländischer Versandbutter sind 22% normale, 19% höhere und 59% niedrigere Werte; etwa $^2/_3$ aller gefundenen Werte liegen also unter den normalen Durchschnittswerten (Tabelle B 2, l. c.), keiner überschreitet die höchst zulässige Grenze (Tabelle B 3, l. c.). Die meisten der unter den normalen POLENSKEschen Werten liegenden Zahlen werden im Sommerhalbjahr, die höher liegenden im Winterhalbjahr gefunden. Die niedrigsten POLENSKEschen Zahlen treten im März—April, die höchsten im Oktober u. Februar auf. Eine Beeinflussung der chemischen Befunde durch Cocoskuchen- oder Rübenfütterung trat bei holländischer Butter nie zutage. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 193—233. 15/2. [17/1.] Cleve. Staatl. Chem. Unters.-Amt für die Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

T. R. Hodgson, *Ein Verfahren zum Nachweise von Cocosnußfett in Butter.* (Chem. News **96**. 297. 20/12. 1907. Birmingham. Analyt. Abt. der Univ. — C. **1908**. I. 416.) RÜHLE.

Lauri Kr. Relander, *Kann man mit Präcipitinreaktionen Samen von verschiedenen Pflanzenarten und Abarten voneinander unterscheiden?* (Vorläufige Mitteilung.) Aus den Verss. von BERTARELLI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **11**. 8; C. **1903**. II. 1196) geht hervor, daß die Eiweißstoffe der Hülsenfrüchte durch die biologische Präcipitinrk. differenziert werden können. Vom Vf. mit 2 Wicken- und 8 Gerstenabarten ausgeführte Unterss. lassen ebenfalls ersehen, daß diese Pflanzenarten sich spezifisch verhalten, und daß daher mittels der Präcipitinrk. eine Unterscheidung der Samen von verschiedenen Pflanzen und Abarten auf diesem Wege möglich ist. Die Rkk. sind von praktischer Bedeutung für die Samenkontrolle und Pflanzenveredelung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 518—22. Helsingfors. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Francis Gano Benedict u. **Victor Caryl Myers**, *Die Bestimmung von Kreatin und Kreatinin.* Zwecks rascher Umwandlung von Kreatin in Kreatinin empfehlen Vff., die mit HCl versetzte Kreatinlsg. bei 117° im Autoklaven 15 Minuten lang zu erhitzen. Diese Methode ist auch zur Darst. von größeren Mengen Kreatinin geeignet. Zur Konservierung des Harns empfiehlt sich eine Chloroformthymollsg. 1 : 10, und zwar 5 ccm auf 1000 ccm Harn, jedoch raten Vff., zur Vermeidung von Verlusten die Kreatininbestst. sofort auszuführen. (Amer. Journ. Physiol. **18**. 397 bis 405. 1/5. 1907. WESLEYAN-Univ. Chem. Lab) BRAHM.

A. G. Green, **A. Yeoman**, **J. R. Jones**, **F. G. C. Stephens** u. **G. A. Haley**, *Untersuchung von Farbstoffen auf der pflanzlichen Faser.* Es wurde untersucht, wie sich die verschiedenen Farbstoffe gegenüber den zu ihrem Nachweis gebräuchlichen Reagenzien (NH_3, NaOH, Ameisensäure, HCl, Seifenlsg., Tanninlsg., Chlorkalklsg., Hydrosulfit, Persulfat, $SnCl_2$) verhalten, wenn die Farbstoffe auf der Pflanzenfaser, insbesondere auf *Baumwolle* fixiert sind. Die Prinzipien, auf Grund deren GREEN, YEOMAN und JONES (Moniteur scient. [4] **20**. 181; C. **1906**. I. 1119) eine Methode zum Nachweis der auf der tierischen Faser fixierten Farbstoffe ausarbeiteten, ohne weiteres auch auf die Unters. der auf Baumwolle fixierten Farbstoffe zu übertragen, erwies sich als unmöglich. — Bei Ggw. von Tannin ist es erforderlich, dies durch Kochen mit NaOH-Lsg, die mit NaCl gesättigt ist, zunächst zu entfernen; alsdann kann man den basischen Farbstoff durch Kochen mit verd. Essigsäure oder Ameisensäure abziehen. In manchen Fällen empfiehlt es sich, den Farbstoff auf Wolle zu übertragen u. alsdann auf dieser der Einw. von Hydrosulfit u. Persulfat zu unterwerfen. Zur Reduktion von Azofarbstoffen hat sich Hydrosulfit X als geeignet erwiesen; ein Prod., das durch Hinzufügen kleiner Mengen Anthrachinon zu Hydrosulfit NF bereitet wird. Zum Nachweis von Schwefelfarben wurde in Ermangelung eines besseren Reagenses $SnCl_2$ benutzt. — Bezüglich der Einzelheiten des Verf. und der den Hauptteil der Abhandlung bildenden Tabellen muß auf das Original verwiesen werden. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 23—32. Januar; Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 73—81.) HENLE.

Urbain J. Thuau, *Die internationale Gerbstoffanalyse.* Auf Grund vergleichender Verss. nach dem alten Filterglocken- und dem neuen Schüttelverfahren, ausgeführt mit verschiedenen Gerbrohstoffen (Eiche, Fichte, Sumach, Myrobalanen) u. Gerbextrakten (von Kastanie, Eiche, Myrobalanen u. Quebracho), berechnet Vf. für jedes dieser Gerbmaterialien Koeffizienten, welche, für den praktischen Gebrauch genau genug, gestatten, aus den Ergebnissen des einen Verf. die des anderen zu berechnen. (La Halle aux Cuirs **1908**. 100; Collegium **1908**. 82—84. 7/3.) RÜHLE.

C. Focke, *Weiteres zur physiologischen Prüfung der Digitalisblätter.* Die früher

(Arch. der Pharm. **241**. 669; C. **1904**. I. 320) vom Vf. aufgestellte Forderung, daß die Versuchstiere frisch gefangen sein müssen, kann aufgegeben werden, dafür muß aber die Reaktionsfähigkeit der Frösche durch Regulierung der Temperaturverhältnisse im Aufbewahrungsraum und Untersuchungszimmer, bezw. auf dem Untersuchungstisch zuvor richtig eingestellt werden. Man ermittelt zunächst mit einer Testprobe von normalem Wert (etwas über 5,0) das Temperaturoptimum, d. i. diejenige Temperatur, bei der an dem betreffenden Tage die Tiere in dem Tempo reagieren, daß der Normalwert erhalten wird. Diese Feststellung wird durch die Beobachtung der Pulsfrequenz der Tiere erleichtert; etwa 48—60 Schläge in der Minute sind das Richtige, und nur bei schwüler Sommerluft sind die Zahlen etwas anders. So lange die gleiche Witterung andauert, braucht man nur jeden Tag das gleiche Temperaturoptimum im Untersuchungszimmer herzustellen. (Arch. der Pharm. **245**. 646—56. 18/1. Düsseldorf.) DÜSTERBEHN.

Albert Fernau, *Zur Eisenbestimmung in Extract. und Tinct. malat. ferri nach Pharm. Austr. VIII.* Arbeitet man nach dem Wortlaut der Pharm. VIII, so werden zu hohe und untereinander stark abweichende Fe-Werte erhalten. Vf. schlägt folgende Arbeitsweise vor: 1 g Extrakt oder 6 g Tinktur werden verascht, die Asche auf dem Wasserbade in ca. 6 g kons. HCl gel., der Lsg. 2 g KJ zugesetzt u. dann in der gewöhnlichen Weise titriert. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **46**. 57. 1/2.) HEIDUSCHKA.

Carl G. Schwalbe, *Bestimmung des Trockengehalts von Cellulosematerialien.* Vf. beschreibt einen dem THÖRNERschen App. zur H_2O-Best. in Nahrungsmitteln (vergl. S. 767) ähnlichen App. (s. Fig. 35). Die Trockengehaltsbest. von *Zellstoffpappen* wird folgendermaßen rasch ausgeführt. 50, resp. 100 g der Pappe werden in Stücke zerrissen (nicht geschnitten), in einen 2 l fassenden, innen verzinnten Kupferkessel mit Retortenhelm gebracht und mit ca. 1,5—2 l Petroleum erhitzt. Der Retortenhelm ist zur Röhre verjüngt, die das Destillat in eine Meßröhre befördert. Nur der enge, ca. 25 ccm fassende Teil der Meßröhre ist mit Teilung versehen, der obere Raum hat ca. 200 ccm Fassungsraum. Die Röhre ist in einen Standzylinder mit Kühlwasser eingesenkt. Das Anheizen dauert 10—15 Min., das Destillieren, das bis zur völligen Durchsichtigkeit des Destillats fortgesetzt wird, 10 Min. Die völlige Klärung der Fl. erfordert ca. 3—4 Stunden. Die sich leicht bildenden u. im Kühlrohr adhärierenden Schlieren von H_2O u. KW-stoff lassen sich durch peinlichste Befreiung der Gefäßwandungen von jeder Spur Fett verhüten. — Verwendung von Toluol-Benzolgemischen (Kp. ca. 105°) ergab keine brauchbaren Resultate. Der App. ist von EHRHARDT & METZGER Nachf., Darmstadt, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 400—2. 28/2. [8/2.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie d. techn. Hochsch.) VOLLAND.

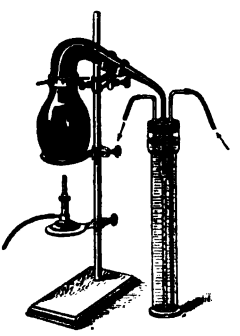


Fig. 35.

F. Willy Hinrichsen und **Erich Kedesdy**, *Untersuchungen über Eisengallustinten.* IX. Mitteilung. *Über die Haltbarkeit von Eisengallustinten.* 6 Tintenproben der Klasse I, die bereits 1904 auf ihren Gerb- u. Gallussäuregehalt untersucht worden waren (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **24**. 278; C. **1907**. I. 849), zeigten nach dreijährigem Stehen eine beträchtliche Verringerung ihres Gehaltes daran, während der Eisengehalt unverändert geblieben war. Der

Gehalt an den SS. betrug 1904: 33,4—50,5 g, 1907: 20,9—42,1 g in 1 l, und der Eisengehalt 1904: 3,9—7,6 g, 1907: 3,9—7,7 g in 1 l. Aus dem Grunde wurden die entstandenen Krusten nach dem Auswaschen mit W. u. A. u. dem Ausziehen mit verd. alkoh. HCl analysiert. Sie hinterließen beim Verbrennen so gut wie keine Asche, gaben nur sehr schwache Rk. auf Gerbsäure, lösten sich in KOH u. waren aus der Lsg. mit HCl wieder fällbar. Demnach bestehen die Krusten anscheinend aus SS. unbekannter Konstitution, die durch Kondensation u. Oxydation von Gerb- u. Gallussäure entstehen. Es scheint, als ob in Glasflaschen aufbewahrte Tinten mehr Krusten absetzen als in Tonkrügen aufbewahrte. (Vgl. S. 990.) (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 317—21. Abt. 5 [allgem. Chemie].)
RÜHLE.

C. Bartsch, *Neutralisierte Pergamentpapiere.* Die Neutralisation von Pergamentpapieren ist wenigstens für alle diejenigen Verwendungszwecke wünschenswert, bei denen sie der Erwärmung ausgesetzt sind. (Vgl. S. 992.) (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 303—7. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].)
RÜHLE.

H. Lemaître, *Nitroglycerin, Analyse der Rückstandsäuren.* Vorschriften zur Best. von Sulfaten (Fe, Al, Ca, Mg, Pb), SiO_2, H_2SO_4, Nitrosulfosäure, Nitrosylschwefelsäure u. Nitrierungsprodd. (Moniteur scient. [4] **21**. [2] 809—11. Dez. 1907.)
HÖHN.

Julius Tóth, *Beiträge zur Bestimmung der organischen flüchtigen Säuren des Tabaks.* Bei der Dest. von angesäuertem Tabakmehl (10 g mit 1 g Weinsäure) verschiedener Herkunft mit Wasserdamf wurden keine sauren, sondern alkal. Destillate erhalten, in denen zum Teil NH_3 nachweisbar war; diese alkal. Rk. ist also offenbar auf Zersetzungsprodd. zurückzuführen, u. es ist nicht möglich, die flüchtigen organischen SS. mittels Wasserdampfdest. zu bestimmen. Wurde Tabakmehl (Virginia) ohne Zusatz von S. mit Wasserdampf destilliert, so fand sich im Destillat Nicotin u. NH_3. Wurde Tabak verschiedener Herkunft mit H_2SO_4 angesäuert, so konnten saure Destillate erhalten werden, in einem Falle war Essigsäure qualitativ nachweisbar, doch waren die gefundenen Mengen flüchtiger SS. bei Verwendung größerer Mengen (20 g) Tabak viel zu gering, u. bei kleineren Mengen (1 g) Tabak viel zu hoch. Infolge dieser und bereits früher (Chem.-Ztg. **31**. 374; C. **1907**. I. 1465) festgestellter Unregelmäßigkeiten hat Vf. festgestellt, daß destilliertes W. als Dampfquelle benutzt werden muß, da gewöhnliches W. schwach saure Destillate gibt, u. daß sich als Indicator am besten Phenolphthalein eignet; weitere Versuche ergaben, daß sich Äpfelsäure, Zitronensäure u. Oxalsäure durch Einw. von Wasserdampf zersetzen u. saure Destillate geben. Infolgedessen trennt Vf. die flüchtigen SS. von den nichtflüchtigen durch Eindampfen der mit Ä. ausgezogenen organischen SS. mit W. auf dem Wasserbade, wobei sich nur die Oxalsäure zersetzt, während Bernstein-, Wein-, Citronen- u. Äpfelsäure unverändert bleiben. Es wird wie folgt verfahren: 3 g getrocknetes Tabakmehl wird mit 3 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5) befeuchtet, so viel Gips zugesetzt, daß die M. trocken erscheint, u. 48 Stunden mit 150 ccm wasserfreiem Ä. ausgezogen. 50 ccm der äther. Lsg. werden dann nach Zusatz von 20—40 ccm W. mit $^1/_2$-n. Lauge und Phenolphthalein titriert und die Oxalsäure wie üblich bestimmt. In anderen 50 ccm wird der Ä. verjagt u. nach Zugabe von je 50 ccm destilliertem W. dreimal auf dem Wasserbade eingedampft. Dann wird der Rückstand mit wenig W. aufgenommen u. titriert. Der Unterschied beider Titrationen gibt nach Abzug der Oxalsäure die Menge der flüchtigen organischen SS. an. (Chem.-Ztg. **32**. 242—44. 7/3. Budapest. Lab. d. Kgl. Ungar. Tabakfabrik.)
RÜHLE.

Technische Chemie.

H. Burchartz, *Belgische Zemente.* Tabellarische Zusammenstellung u. graphische Darst. der Ergebnisse der Unters. von 50 Zementen auf Mahlfeinheit und Normenfestigkeit, Litergewicht und D., Glühverlust, Wasseranspruch für die Normalkonsistenz u. auf die Abbindeverhältnisse u. die Raumbeständigkeit. Die chemische Zus. der Zemente, bezogen auf den wasser- u. kohlensäurefreien Zustand, schwankte innerhalb folgender Grenzen (vgl. für deutsche Portlandzemente BURCHARTZ, Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 62; C. **1907**. II. 855):

Glühverlust	2,37—17,00%	MgO	0,12—2,26%
Unlösliches	1,0 —16,01%	SO_3	0,79—2,89%
SiO_2	18,94—27,17%	Sulfidschwefel	0,0 —2,86%
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . . .	3,13—14,01%	Rest (Alkalien)	0,87—5,38%
CaO	49,40—63,91%		

Die Frage, ob die untersuchten belgischen Zemente aus **künstlichen Gemengen** der Rohstoffe erbrannt oder sogenannte **Naturzemente** waren, ließ sich weder durch die physikalische, noch durch die chemische Unters. entscheiden; höchstens könnte das Nichtbestehen der beschleunigten Raumbeständigkeits-(Koch)-probe, das bei 24 Zementen eintrat, auf die Erzeugung als Naturzement hinweisen. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 277—89. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

F. Willy Hinrichsen, *Zur Kenntnis des Einflusses von Koksasche auf den Rostangriff von Eisen.* Zur Unters. standen zwei als „Lokomotivlösche" (I) u. als „Koksasche" (II) bezeichnete Proben. Anhaltspunkte für eine schädliche Wirkung solcher Aschen auf *Eisen* ergeben sich aus der *Best. des Sulfidschwefels.* Diese wurde nach einem von **Frank** vorgeschlagenen Verf. wie folgt ausgeführt: Der H_2S wird in einem kleinen Glasapp., dessen Ausführung eine Abbildung erläutert, durch HCl ausgetrieben, in der Zehnkugelröhre des App. durch Bromsalzsäure (13 ccm Br in 1 l HCl der D. 1,12) oxydiert und die H_2SO_4 als $BaSO_4$ gefällt und gewogen. Da indes das stets vorhandene Fe_2O_3 hierbei $FeCl_3$ bildet, das einen Teil des H_2S bereits oxydiert, so muß durch Zusatz eines Reduktionsmittels, als welches sich $SnCl_2$ (10 ccm einer 20%ig. Lsg.) am geeignetsten erwiesen hat, diese Nebenwrkg. aufgehoben werden. Hiernach ergab Probe I einen Gehalt an Sulfidschwefel von im Mittel 0,41% u. Probe II von 0,21%. Durch geeignete Verss. wurde ferner dargetan, daß beide Aschen im feuchten Zustande die Zerstörung von Fe durch Rost beschleunigen, und zwar wirkt Probe I etwa doppelt so stark als Probe II. Werden aber beide Proben mit Zement verarbeitet, so ist ihre Wrkg. auf Fe aufgehoben oder wenigstens erheblich vermindert. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 321—24. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

E. Heyn und **O. Bauer**, *Zur Metallographie des Roheisens.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Ztschr. f. Elektrochem. **1904**. 491; Stahl u. Eisen **26**. 1295; C. **1904**. II. 759; **1907**. I. 311) wurden Verss. darüber angestellt, bei welcher Temperatur die Graphitbildung im Roheisen einsetzt, und über die Geschwindigkeit, mit der sich die Graphitbildung bei weiter sinkender Temperatur vollzieht, also mit anderen Worten über die Temperatur, bei der der Zustand der Unterkühlung aufgehoben zu werden beginnt. Zu diesem Zwecke wurde eine fl. Eisenkohlenstofflegierung langsam abgekühlt und andere gleich zusammengesetzte Legierungen bei

bestimmten Temperaturen in W. abgeschreckt, worauf die Graphitgehalte aller dieser Proben analytisch ermittelt wurden. Es zeigt sich, daß in Eisenlegierungen mit 1,2—4,25% Si und 2,7—3,12% Gesamtkohlenstoff Graphit erst unterhalb der Erstarrungstemperatur, und zwar etwa 40° darunter, sich ausscheidet, und diese Ausscheidung bei etwa 900° fast völlig aufhört. Durch nachträgliches Glühen ändert sich in Si-ärmeren Legierungen die Graphitmenge nicht merkbar, steigt dagegen in Si-reichen etwas. Bezüglich der Strukturbeobachtungen sei auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen **27**. 1565—71. 30/10. u. 1621—25. 6/11. 1907. Groß-Lichterfelde.) ETZOLD.

O. Thallner, *Qualitative Arbeit in der Stahlerzeugung und elektrisches Schmelzverfahren.* Vf. erörtert den Zusammenhang zwischen der Wirtschaftlichkeit der Hüttenprozesse und der Qualität der mit ihnen erzeugten Prodd., wobei die Verunreinigungen eingehende Berücksichtigung finden. Dem elektrischen Schmelzverf. wird ein sehr günstiges Prognostikon gestellt, doch wird vor dem Optimismus gewarnt, daß damit qualitativ günstige Resultate ohne entsprechenden Aufwand an Arbeit und Selbstkosten erzielt werden könnten. (Stahl u. Eisen **27**. 1677—86. 1721—28. Bismarckhütte O.-S.) ETZOLD.

Allerton S. Cushman, *Die Korrosion von Stahl.* Vf. gibt vom elektrochemischen Standpunkt eine Theorie des *Rostens von Eisen* und erörtert die Gesichtspunkte, welche sich daraus für eine Verbesserung der Qualität des Eisens ergeben. (Journ. Franklin Inst. **165**. 111—20. Febr. 1908. [21/11.* 1907.].) GROSCHUFF.

L. Hoffmann, *Das chinesische Holzöl.* Vf. beschreibt die Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung des Öles. Der Ölgehalt der unreifen Nüsse des Wood-oil-Baumes beträgt ca. 5—6%. Die Ausbeute des Öles ist von dem Alter der Nüsse abhängig; gute Ware ergibt im Mittel 40—45%. Die nicht zu fein gemahlene Frucht läßt sich außerordentlich leicht extrahieren. In China stellt man ein kalt gepreßtes, helles Öl für den Export, und durch Erwärmen des fertigen Prod. ein ganz schwarzes, dickfl. Öl für den einheimischen Bedarf her. Das extrahierte Öl ist fast wasserhell, leicht gelblich im Stich und unterscheidet sich vorteilhaft von dem chinesischen gepreßten Öl, welches fast immer mit billigeren Ölen, meistens mit dem *Öl* aus den Kernen *des vegetabilischen Talgsamens* vermischt wird. Hinsichtlich Haltbarkeit u. Festigkeit des Anstriches kann gekochtes Leinöl gar nicht mit chinesischem Holzöl verglichen werden, es ist ein wirklicher Lack, der verhältnismäßig billig hergestellt werden kann. Die Rückstände der Holzölfabrikation sind ein hervorragendes Düngemittel, sie haben außerdem die Eigenschaft, alle Insekten, welche sich an den Wurzeln der Pflanzen nähren, unbedingt abzutöten. (Seifensieder-Ztg. **35**. 169—70. 19/2. Shanghai.) HEIDUSCHKA.

B. Wuth, *Über Hydrosulfite und deren Anwendung in Bleicherei, Färberei und Druckerei.* Übersicht über Geschichte, wissenschaftliche Bearbeitung und Technik der Hydrosulfite. (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 381—88. 1/12. 1907.) HÖHN.

von Kapff, *Die Schädigung der Wolle durch das Färben.* Aus den vielen u. umfangreichen Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Wolle durch das *Vorbeizen* mit Chromkalium u. nachheriges Färben, noch mehr aber durch Färben mit Nachchromierungsfarbstoffen ganz wesentlich — besonders in der Tragfähigkeit — geschwächt wird, während dies beim Färben mit *Küpenfarbstoffen* nicht der Fall ist. Vf. kommt an der Hand statistischer Zahlen zu dem Ergebnis, daß in Deutschland allein ein Verlust von ca. 250—500 Millionen Mk. jährlich durch dieses Minder-

wertigwerden der Wolle entsteht, der durch allgemeinere Verwendung von Küpenfarbstoffen erspart bleiben könnte. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Färber-Ztg. **19**. 49—52. 15/2. 69—74. 1/3. Aachen.) VOLLAND.

W. Minajew, *Mikroskopische Untersuchungen von gefärbten Fasern des Glasstoffs*. Die ausführlichen Unterss. des Vfs. beschäftigen sich mit der Aufklärung des Einflusses, den die Abwesenheit der Bestandteile der Baumwollfaser bei der *künstlichen Cellulosefaser* ausübt und weiterhin — durch die Vergleichsmethode — mit der Beurteilung der Rolle der inneren Struktur der Baumwollfaser bei den Färbungsprozessen. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 63—66. 15/2. 81—83. 1/3. Kiew. Lab. f. chem. Technol. der Farbstoffe u. Gespinstfasern des Polytechn. Inst. Kaiser ALEXANDER II.) VOLLAND.

Francis J.-G. Beltzer, *Der gegenwärtige Stand der Industrie der künstlichen Seide*. Die Arbeit gibt einen Überblick über die verschiedenen Prozesse, welche bei der B. u. Herst. von *Viscoseseide* in Betracht kommen, u. behandelt insbesondere das von ESCHALIER erfundene Verf., künstliche Seide durch Behandlung mit Formaldehyd widerstandsfähig gegen W. zu machen. Anschließend werden verschiedene Arten von künstlicher Seide besprochen, die noch keine industrielle Beachtung gefunden haben. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 5—22. Januar.) HENLE.

Wm. L. Dudley, *Der Einfluß des Kohlengases auf die Korrosion schmiedeeiserner, in der Erde befindlicher Röhren*. Aus Verss. des Vf. geht hervor, daß die *Korrosion schmiedeeiserner, in der Erde befindlicher Rohrleitungen* dem Cl-Gehalte der Erde entspricht, und daß wahrscheinlich auch die Ggw. von Nitraten die Korrosion stark befördert. Durch die Ggw. von Kohlengas wird die Korrosion unter sonst gleichen Bedingungen sehr stark verlangsamt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 247—50. Febr. Nashville, Tenn. Vanderbilt Univ.) ALEXANDER.

Patente.

Kl. 10a. Nr. 196603 vom 14/12. 1905. [21/3. 1908].

Bernhard Kittler, Memel, *Verfahren nebst Einrichtung zur Erzeugung von Gas und Koks aus Torfbriketts unter Gewinnung der Nebenerzeugnisse in Retorten*. Um bei der Bedienung dieser Retorten, die in bekannter Weise aus einem gemeinsamen Vorraum, vor welchem ein Füllraum mit wechselweise sich schließenden u. öffnenden, luftdicht abschließenden Schiebern liegt, gespeist werden, Gasverluste zu vermeiden, wird das Gas und die Luft, die beim Öffnen der Schieber in den Füllraum eindringen, mittels einer Luftpumpe oder einer sonstigen Saugvorrichtung abgesaugt, bevor einer der beiden Schieber des Füllraums geöffnet wird. Dazu können die den Füllraum abschließenden Schieber in ihrer Größe zu den durch sie zu verschließenden Öffnungen so bemessen sein und durch eine geeignete Vorrichtung, z. B. ein gemeinsames Hebelwerk o. dgl., so bewegt werden, daß stets der eine Schieber bereits vollständig geschlossen ist, bevor der andere sich öffnet. Der aus den *Torfbriketts* gewonnene und kontinuierlich abgeführte *Torfkoks* ist steinhart und kann mit Erfolg als Ersatz für Anthracitkohle benutzt werden.

Kl. 12i. Nr. 196113 vom 17/6. 1906. [9/3. 1908].

Frederick Henry Loring, London, *Vorrichtung zur Erzeugung eines gas-*

förmigen Bleich- und Sterilisiermittels durch Einwirkung eines elektrischen Lichtbogens auf Luft. Diese Vorrichtung zur Erzeugung eines gasförmigen Bleich- u. Sterilisiermittels durch Einw. eines elektrischen Lichtbogens auf Luft, wobei durch hin und her gehende Elektroden intermittierende Lichtbogen erzeugt werden, durch welche die Luft mittels einer Luftpumpe hindurchgeführt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtbogen in der Pumpenkammer selbst erzeugt werden, und daß die Bewegung der Elektroden gegeneinander durch den Pumpenkolben bewirkt wird, so daß also nur eine Bewegungsvorrichtung erforderlich ist, und eine direkte Verb. zwischen den Bogen und der Außenluft vermieden wird. Im besonderen Falle können die Lichtbogen zwischen einer hin und her gehenden Elektrode und einer Anzahl feststehender Elektroden gebildet werden; diese Endelektroden, d. h. Elektroden, die direkt mit einer Elektrizitätsquelle verbunden sind, treten in den Pumpenzylinder ein und sind so angeordnet, daß sie periodisch kurzgeschlossen werden können, um mittels der Gegenelektrode, die von dem Kolben getragen wird, aber vorteilhaft von ihm isoliert ist, einen oder mehrere Lichtbogen zu erzeugen. Die Kolbenbewegung veranlaßt also nicht nur die Bewegung der Luft durch die Vorrichtung hindurch, sondern bewirkt auch ein Ausziehen des oder der Lichtbogen, die zwischen den gegenüberstehenden Elektroden sich bilden. Dabei können die Endelektroden die Gestalt von Rohren haben, so daß sie als Zuführungsleitungen für die zu behandelnde Luft dienen.

Kl. 12i. Nr. 196114 vom 20/6. 1906. [9/3. 1908].

A. Gorboff und **Vladimir Mitkevitch**, St. Petersburg, *Ofen zur Erzeugung von Stickstoffoxyden aus Luft im elektrischen Lichtbogen mit von außen gekühlter Lichtbogenkammer und an diese anschließender Kühlschlange.* Um die Abkühlung der im Lichtbogen gebildeten Stickoxyde möglichst schnell u. in vorteilhafter Weise zu erreichen, geht bei dieser Vorrichtung einerseits die mit gewisser Geschwindigkeit eingeblasene Luft durch eine von außen gekühlte Kammer von verhältnismäßig kleinen Dimensionen, die vom Lichtbogen möglichst vollständig ausgefüllt wird, andererseits gehen die Prodd. des Ofens nach ihrem Austritt aus der Kammer mit großer Geschwindigkeit durch eine sich unmittelbar an die erwähnte Kammer anschließende Kühlschlange, wo sie schnell auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt werden. Zu dem Zweck ist die unmittelbar mit der Kühlschlange in Verb. stehende Decke der Lichtbogenkammer über dem Lichtbogen zu einem nach der Einmündung der Kühlschlange sich verjüngenden Kanal ausgebildet, welcher von dem durch den eingeführten Luftstrom nach oben geblasenen Lichtbogen vollkommen ausgefüllt werden kann, so daß einerseits die gesamte, den App. passierende Luft der Einw. des Lichtbogens unterliegen muß, andererseits die Reaktionsprodukte sofort nach Passieren des Lichtbogens der Einw. der Kühlvorrichtung unterliegen, ohne nochmals mit dem Lichtbogen in Berührung zu kommen. Diese Ausbildung des Ofens hat den Vorteil, daß das Volumen der durch den Ofen hindurchgeblasenen Luft bedeutend verringert und den tatsächlich bestehenden Bedürfnissen angepaßt wird, so daß der prozentuale Gehalt an Stickstoffoxyden in den aus dem Ofen tretenden Gasen ganz erheblich erhöht wird.

Kl. 12i. Nr. 196323 vom 3/6. 1906. [11/3. 1908].

Wilh. Borchers und **Erich Beck**, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von Nitriden aus Metalloxyden oder Metallsalzen mit Hilfe von Luftstickstoff.* Dieses Verf. arbeitet in analoger Weise wie die Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Quecksilberkathoden, bezw. Kathoden aus geschmolzenen Schwermetallen, wonach im Elektrolyseur das Kathodenmetall mit Alkalimetall beladen (legiert), im Zersetzungsraum davon befreit u. von dort wieder zur Aufnahme von neuen Mengen

Alkalimetall in den Elektrolyseur zurückkehrt. Hier wird das nitridbildende Metall, z. B. *Magnesium*, aus einer elektrolytisch gebildeten Metallegierung, z. B. *Zinn-Magnesium*, in einem besonderen Raume durch die Einw. von Stickstoff auf dieselbe als Nitrid (*Magnesiumnitrid*) entnommen, worauf die an Nitridmetall (Mg) verarmte Legierung (Sn-Mg) in den Elektrolyseur zurückkehrt, um dort als Kathode von neuem elektrolytisch abgeschiedenes Nitridmetall (Magnesium) aufzunehmen. Dieser Kreislauf wird am zweckmäßigsten durch den Strom des in die geschmolzene Legierung im Nitridbildungsraum eingeblasenen Stickstoffs unter Benutzung einer Zirkulationswand erzielt. — Hat sich eine hinreichende Menge von Magnesiumnitrid an der Oberfläche des Metallbades angesammelt, so ist es am zweckmäßigsten, dasselbe abzuschöpfen u. in einem besonderen Gefäße in Ammoniumverbb. umzusetzen. Das geschieht entweder durch Eintragen des Nitrids in W. oder durch Behandlung desselben mit Wasserdampf, und kann in letzterem Falle die Wasserdampfzufuhr so bemessen werden, daß *wasserfreies Ammoniak* und *wasserfreies Magnesiumoxyd* entstehen, während im ersteren Falle aber auch Magnesiumhydroxyd gebildet wird neben den Ammoniumverbb. Sowohl Magnesiumhydroxyd wie das Magnesiumoxyd werden nun scharf getrocknet und geglüht, um etwa vorhandenes Hydratwasser auszutreiben, und wandern dann wieder in den Elektrolysierapp. zurück.

Kl. 12i. Nr. 196369 vom 10/10. 1906. [11/3. 1908].

Richard Wolffenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Perhydratbasen und ihren Salzen*. Die Darst. der bisher unbekannten Perhydratbasen beruht auf der Beobachtung, daß sich die *Perhydrate der Alkalien wie der alkalischen Erden* von der allgemeinen Formel XOOH — wobei X ein Alkali oder ein alkal. Erdalkalimetall vorstellt — bilden, wenn man die *Alkoholate* der betreffenden Alkalien, bezw. Erdalkalien mit *Wasserstoffsuperoxyd* behandelt:

$$\text{Alkyl OX} + H_2O_2 = \text{Alkyl OH} + \text{XOOH}.$$

Statt des fertigen Alkoholats, z. B. des Natriumalkoholats, kann man übrigens auch Ätznatrium, in A. gel., anwenden. Das entstandene *Natriumperhydrat*, welches in A. unl. ist, scheidet sich daraus in quantitativer Ausbeute ab:

$$C_2H_5ONa + H_2O_2 = C_2H_5OH + NaOOH.$$

Die Perhydrate stellen starke Basen vor u. bilden dementsprechend allgemein Salze, welche in üblicher Weise dargestellt werden. So geschieht z. B. die Überführung des Natriumperhydrats in das *kohlensaure Salz* so, daß man das abgekühlte Natriumperhydrat mit Kohlensäure sättigt, zweckmäßig mit fester Kohlensäure behandelt. Die Analyse der so erhaltenen Verb. zeigt die glatte B. von $NaHCO_4$ an: $NaOOH + CO_2 = NaHCO_4$. — Mit dem von TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2297) aus Natriumsuperoxyd u. a. dargestelltem Natrylhydrat, NaOOH, ist das vorliegende nicht identisch (vgl. a. a. O. S. 2300). Die neuen Prodd. sollen zu Bleicherei- und therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 12i. Nr. 196370 vom 19/4. 1907. [12/3. 1908].

Joseph Arndts, Paderborn, *Verfahren zur Haltbarmachung von Wasserstoffsuperoxydlösungen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Körper aus der *Klasse der Gerbsäuren*, sowie *Pyrogallussäure* und *Gallussäure*, die bekanntlich die Eigenschaft haben, namentlich bei Ggw. von Alkalien größere Mengen von Sauerstoff zu absorbieren, imstande sind, der Neigung des Wasserstoffsuperoxyds, Sauerstoff abzuspalten, entgegenzuwirken. Dabei wurde festgestellt, daß schon ein geringer Zusatz dieser Körper zu Wasserstoffsuperoxydlagg. die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds wesentlich aufhält. So zeigt z. B. 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd, dem ge-

ringe Mengen Tannin oder Ratanhiagerbsäure zugesetzt wurden, nach 6 Monaten noch keinerlei Zers.

Kl. 12i. Nr. 196371 vom 16/6. 1907. [12/3. 1908].

Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei, Sachsenburg-Heldrungen, Thüringen, *Ofen zum Verbrennen, bezw. Schmelzen von Schwefel und sich ähnlich verhaltendem Material.* Dieser Ofen zum Verbrennen, bezw. Schmelzen von Schwefel und sich ähnlich verhaltendem Material ist dadurch gekennzeichnet, daß in beliebiger Anzahl angeordnete, erforderlichenfalls gekühlte Nachfüllöffnungen mit derart tief bis in den unteren Teil des Ofens sich erstreckenden Rohransätzen versehen sind, daß im unteren Teile der Rohransätze eine das nachgefüllte Material von dem Ofeninhalt trennende Schicht von geschmolzenem Material erhalten werden kann. Dabei ragt das untere offene Ende des zum Nachfüllen dienenden Rohransatzes in einen offenen, zweckmäßig in einiger Entfernung vom Boden des Ofens angeordneten Behälter hinein, eine Art Flüssigkeitsverschluß bildend. Auch können die Nachfüllöffnungen oder die Rohransätze mit einer Druckgasleitung in Verb. stehen, um mit Hilfe eines geeigneten Druckgases das Einströmen des schmelzenden Materials in den im Ofen befindlichen Behälter und von dort in den Ofen selber zu unterstützen. Durch diese Einrichtung der Einfüllschächte soll ein Zusammenbacken des Materials in demselben u. damit Verstopfen der schleusenartig wirkenden Verschlußvorrichtungen vermieden werden.

Kl. 12i. Nr. 196604 vom 4/9. 1904. [21/3. 1908].

Société anonyme métallurgique, Procédés de Laval, Brüssel, *Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus schwefliger Säure mittels Kohlenoxyd.* Schwefel läßt sich bekanntlich aus schwefliger S. durch Einw. von Kohlenoxyd in der Wärme herstellen, doch war es bisher nicht möglich, die betreffenden Gase in genügender Mischung aufeinander einwirken zu lassen. Diese innige Mischung soll nun mit Hilfe eines rotierenden Stromes von Kohlenoxyd oder Luft u. der zur B. von Kohlenoxyd erforderlichen Menge Brennstoff in der Weise bewirkt werden, daß der tangential eingeführte Kohlenoxydstrom die in das betreffende Gefäß gleichzeitig, und zwar zentral eingeführte schweflige S. in Umdrehung versetzt, sich hierdurch innig mit ihr mischt und dabei die gebildeten schwefelhaltigen Dämpfe mit fortführt.

Kl. 12k. Nr. 196260 vom 29/1. 1907. [11/3. 1908].

Emil Naumann, Köln, *Verfahren zur Herstellung von Salmiak durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat in heißer wässeriger Lösung.* Um bei der Darst. von Salmiak durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat in h (etwa 70° und darüber), wss. Lsg. die gleichzeitige Ausscheidung von Glaubersalz neben Salmiak beim Erkalten der Umsetzungslauge zu verhindern, soll man unter Verwendung überschüssig bemessenen Kochsalzes solche Konzentrationsverhältnisse wählen, daß die schließlich erhaltene h. Lauge einen Salmiakgehalt von weniger als 75 Teilen auf 100 Teile W. aufweist. Das überschüssig angewendete Kochsalz verdrängt dann in der Hitze so viel von dem bei der Umsetzung gel. Glaubersalz, daß das vorhandene Lösungswasser genügt, das in der Umsetzungslauge verbliebene Glaubersalz auch beim Erkalten in Lsg. zu halten, so daß sich nur glaubersalzfreier Salmiak ausscheidet.

Kl. 12k. Nr. 196372 vom 7/2. 1907. [11/3. 1908].

G. Müller, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Nitraten oder Nitriten.* Bei der Darst. von Cyanid durch Erhitzen, bezw. Ver-

brennen oder Verpuffen eines Gemenges von Salpeter oder Nitrit mit überschüssiger Kohle — bei Ggw. oder Abwesenheit von Metallen, Metalloxyden oder -hydroxyden — war bisher eine geringe Zersetzung des gebildeten Cyanids und damit Verluste selbst bei raschestem Verlauf der Rk. nicht zu vermeiden. Um den hierbei freigewordenen Stickstoff wieder in Rk. zu bringen, wird nun das *Gemenge von Kohle und Salpeter* in **drucksicheren geschlossenen Gefäßen zur Entzündung** gebracht. Hierdurch wird erreicht, daß das Gemenge auf einmal zur Glut kommt (*verpufft*) und etwa freigewordener Stickstoff auf die schm. M. wieder einwirken kann.

Kl. 12i. Nr. 196500 vom 1/2. 1906. [18/3. 1908].

Gustav Saeger, Bernterode, *Verfahren zur Verarbeitung von sulfathaltigen Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation auf Kaliumsulfat.* Bisher wird *Kaliumsulfat* stets auf dem Umwege über die schwefelsaure Kalimagnesia (Schönit) aus Kainit oder Kieserit gewonnen, indem der Schönit mit Chlorkalium umgesetzt wird. Um diesen Umweg zu vermeiden, sollen nun die *Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation*, soweit sie schwefelsaure Salze in Lsg. enthalten, auf Kaliumsulfat verarbeitet werden.

Zu diesem Zweck wird die Chlorkaliummutterlauge, die beispielsweise von der Verarbeitung von sylvinitischen Salzen herrührt, eingedampft u. der Krystallisation unterworfen. Die Krystallisationsprodd. werden alsdann bei einer Temperatur von etwa 70° mit W. oder einer Decklauge gerührt und der gebildete Rückstand durch Nutschfilter von der entstandenen Lauge getrennt. Der Rückstand besteht dann bereits zu etwa 68—75% aus Kaliumsulfat mit etwa 5—8% Chlorkalium, bildet also bereits ein recht brauchbares Prod. Wird während des Rührens mit W. oder Decklauge noch ein Zusatz von Kieseritlauge gemacht, so ist die Ausbeute noch höher. Indessen muß vermieden werden, daß man zuviel Kieseritlauge zusetzt oder daß das Salz zuviel NaCl enthält, weil sonst leicht nebenbei ein Doppelsalz von schwefelsaurem Natriumkalium entstehen könnte. — Das abgeschiedene Vorprod. mit etwa 68—75% K_2SO_4 kann nun noch weiter gereinigt werden. Zu diesem Zweck wird es im bestimmten Verhältnis mit W. in einem Rührwerk bei einer Temperatur von etwa 55° behandelt u. gleichzeitig Chlorkalium eingetragen. Entsprechend dem Zusatz von Chlorkalium wird aus dem Gemisch Kaliumsulfat als solches direkt zur Abscheidung gebracht, während dafür hauptsächlich äquivalente Mengen Chlorkalium in Lsg. gehen. Da Kaliumsulfat in gesättigter oder konz. Chlorkaliumlsg. nur relativ wl. ist, so wird der größte Teil der schwefelsauren Salze als Kaliumsulfat ausgeschieden, so daß das abgenutschte Prod. etwa 90—95% K_2SO_4 enthält; durch Decken mit wenig W. kann es noch vom anhaftenden Chlorkalium gereinigt werden.

Kl. 12o. Nr. 194034 vom 7/8. 1906. [20/2. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 181593 vom 11/5. 1905; C. **1907**. I. 1231.)

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther.* Die Abänderung des durch Pat. 181593 geschützten Verf. zur Darst. von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther besteht darin, daß man nicht vom Carbaminsäurechlorid ausgeht, sondern auf die Salze der Pyrogallol-1,3-dialkyläther zunächst Phosgen einwirken läßt u. dann die gebildeten Zwischenprodd. mit Ammoniak behandelt. Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Darst. des *Carbaminsäureesters* von *Pyrogallol-1,3-dimethyläther* vom F. 148—152°.

Kl. 12o. Nr. 194767 vom 27/10. 1906. [30/1. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 184 635 vom 5/9. 1905; frühere Zus.-Patt. 185 933, 187 684 und 189 261; vgl. C. **1908**. I. 74.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid.* Gemäß Pat. 184 635 wird Pinenhydrochlorid mit Fettsäuren (Eg.) und den Fettsäuresalzen von Metallen und Metalloiden bei Ggw. von Halogenzink in Isobornylacetat übergeführt. Halogenzink allein bildet zwar auch beim Kochen mit Essigsäure u. Pinenhydrochlorid Isobornylacetat, aber die Ausbeute ist dabei verhältnismäßig gering. Es hat sich nun ergeben, daß auch Halogenzink eine ausgezeichnete Ausbeute an Isobornylfettsäureestern liefert, wenn man es bei Ggw. einer ganzen Reihe der verschiedenartigsten Metallsalze von stärkeren SS. als Essigsäure auf das Gemisch von *Pinenhydrochlorid* mit einer *Fettsäure* einwirken läßt. In vielen Fällen kommen die erzielten Ausbeuten an *Isobornylfettsäureestern* der Theorie sehr nahe, so daß ein auffälliger Fortschritt ersichlich ist gegenüber der alleinigen Anwendung des Halogenzinks. Kobaltchlorür z. B. kann tagelang mit einer Eisessiglsg. von Pinenhydrochlorid gekocht werden, ohne daß Isobornylacetat gebildet wird. Andererseits bewirkt Chlorzink schon nach kurzem Erwärmen mit einer Lsg. von Pinenhydrochlorid in Eg. eine tiefgreifende Veränderung des Pinenhydrochlorids; neben großen Mengen wertloser Harze sind geringe Mengen Isobornylacetat entstanden, die aus einer beträchtlichen Menge nebenher entstandener, wertloser KW-stoffe durch fraktionierte Dest. herausgearbeitet werden müssen. Läßt man aber gleichzeitig Kobaltchlorür und Chlorzink auf eine Eisessiglsg. von Pinenhydrochlorid einwirken, so erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute an Isobornylacetat; Harze und sonstige unbrauchbare Nebenprodd. sind nicht nachweisbar.

Statt des Kobaltchlorürs kann man auch andere Schwermetallverbb. zusammen mit Chlorzink für die Herst. der Isobornylfettsäureester anwenden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Isobornylacetat* aus Pinenchlorhydrat, Chlorzink oder Bromzink und Kupferchlorür, Kupferchlorid, Eisenchlorür, Bleichlorid, Aluminiumchlorid, Cadmiumchlorid, Kobaltchlorür, Nickelchlorür, Ferrooxalat, Mangansulfat oder Aluminiumsulfat, sowie Isobornylformiat aus Pinenhydrochlorid, Ameisensäure, Manganchlorür und Chlorzink.

Kl. 12o. Nr. 194810 vom 28/6. 1905. [4/2. 1908].

Krewel & Co., G. m. b. H., Cöln, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Thymols und seiner Derivate.* Das Verf. zur Herst. von Kondensationsprodd. des Thymols und seiner Derivate ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Embelia-* oder *Albissiaarten*, gegebenenfalls nach vorhergehender Entfettung mit A., dem Alkali zugesetzt sein kann, extrahiert u. das in Lsg. gegangene Prod. mit *Thymol* oder Derivaten davon, wie *Bithymol*, *Thymolsalicylsäureester* u. a. in Ggw. eines Kondensationsmittels erhitzt. Man kann hierbei vor der Extraktion zunächst mit Wasserdampf behandeln oder vorhandene Gerbstoffe unl. machen. Eine Abänderung des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle eines ungereinigten Extraktes die reine *Embeliasäure* mit Thymol oder dessen Derivaten in Ggw. eines Kondensationsmittels und eines geeigneten Lösungsmittels erhitzt. Die Prodd. sollen als Heilmittel gegen Wurmkrankheiten verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 194811 vom 11/12. 1906. [1/2. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Nitrosobenzylalkohol u. Anthranil.* Läßt man Natronlauge einige Zeit auf *o-Nitrotoluol* bei höherer Temperatur einwirken und treibt alsdann mit Wasserdampf die flüchtigen Bestandteile ab, so bleibt in der Reaktionsmasse der Hauptsache nach

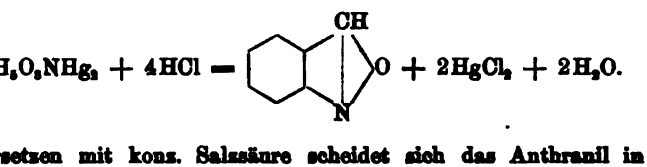
anthranilsaures Natrium zurück, während das Destillat neben unverändertem o-Nitrotoluol verschiedene, namentlich zwei Prodd. enthält, welche als Zwischenglieder zwischen dem o-Nitrotoluol und der Anthranilsäure anzusehen sind. Trennt man das Destillat von dem übergegangenen W. und versetzt das Öl mit Metallsalzen, z. B. Quecksilberchlorid oder Chlorzink, so erhält man das entsprechende Metallderivat des *Nitrosobenzylalkohols*. Trennt man von diesem, so kann man dem Filtrate durch starke Salzsäure ein weiteres Prod. entziehen, welches sich als *Anthranil* erwiesen hat. Aus der Quecksilberchloridverb. des o-Nitrosobenzylalkohols kann durch Einw. kons. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Verdünnen mit W. der Nitrosobenzylalkohol isoliert und der verd. M. durch Ä. oder Wasserdampfdestillation entzogen werden. Das in der Patentschrift 114839 (C. **1900**. II. 1092) beschriebene Verf. behandelt auch die Einw. von Alkalien auf o-Nitrotoluol. Dort ist aber lediglich das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reaktionsprod. von Alkali auf o-Nitrotoluol untersucht worden.

Kl. 12e. Nr. 194812 vom 15/1. 1907. [1/2. 1908].

Victor Joseph Garin, Annemasse, und **Fernand David**, Cette, Frankreich, *Verfahren zum Unlöslichmachen der Farbstoffe in weinsteinhaltigen Rohstoffen*. Das Verf. zum *Unlöslichmachen* der Farbstoffe in weinsteinhaltigen Rohstoffen ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit *Formaldehyd* behandelt u. dann trocknet. Es wird angewandt auf die frischen oder trockenen *Weinhefen*, den rohen *Weinstein*, die Retortenkrystalle etc. und ganz allgemein auf alle Substanzen, welche Weinstein enthalten. Ist das Verhältnis der vorhandenen Eiweißstoffe mit Bezug auf die Farbstoffe zu schwach, wie z. B. beim Weinstein oder den Retortenkrystallen so kann man vorher Eiweißstoffe in Form von Blut, Eiweiß, Kasein, Bierhefe etc. zusetzen. Das erzielte Material kann bei der Fabrikation der *Weinsäure* u. ihrer Salze wie die gewöhnlichen Ausgangsmaterialien Anwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 194364 vom 28/11. 1906. [20/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthranil*. Die *Diquecksilberverb.* des *o-Nitrotoluols* (vgl. Pat. 182218; C. **1907**. I. 1295) wird von starker Salzsäure schon in der Kälte leicht gespalten. Dabei entsteht einerseits Quecksilberchlorid und andererseits *Anthranil:*



Beim Versetzen mit kons. Salzsäure scheidet sich das Anthranil in Gestalt seines Chlorhydrats als farblose Krystallmasse aus der Reaktionsflüssigkeit größtenteils aus. Dieses Salz zersetzt sich an feuchter Luft u. selbst im Exsiccator unter Ausstoßung von Salzsäuredämpfen und Hinterlassung eines Öles, welches aus Anthranil besteht. Man kann für die Zers. sowohl die freie Quecksilberverb. als auch deren Chlorhydrat verwenden. Im letzteren Falle wird etwas weniger Salzsäure für die Zers. gebraucht als im ersteren.

Kl. 12p. Nr. 194533 vom 17/3. 1907. [22/1. 1908].

F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel, *Verfahren zur Herstellung von Doppelsalzen aus Kaffein und metaphosphorsauren Alkalien*. Es wurde gefunden, daß *Kaffein* mit metaphosphorsaurem Natrium u. anderen Alkalisalzen der *Metaphosphorsäure* (Kalium- und Lithiummetaphosphat) leicht wasserlösliche, schwach sauer

reagierende Doppelsalze bildet. Wird Kaffein mit der molekularen Menge von saurem metaphosphorsauren Natrium ($NaHP_2O_6$) bei gelinder Wärme, zweckmäßig im Vakuum, eingedampft, so erhält man ein gegen Lackmus schwach sauer reagierendes Doppelsalz, welches leicht wasserl. ist. Diesem Salze kommt die Formel: $(C_8H_{10}N_4O_2)(HO)\cdot PO<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PO\cdot(ONa)$ zu. Die Kaffeindoppelsalze sind in W. gut l.; die wss. Lsgg. reagieren schwach lackmussauer, fällen Eiweiß nicht und geben mit Silbernitrat einen weißen Nd. Schwerer l. sind die Doppelsalze in verd. A. Gegenüber den organ. Lösungsmitteln verhalten sie sich wie die Doppelsalze des Kaffeins mit Natriumsalicylat und Natriumbenzoat.

Gegenüber der Wrkgg. anderer Kaffeindoppelsalze kommt für die Prodd. des vorliegenden Verf. neben dem therapeutischen Wert der in ihnen enthaltenen Metaphosphorsäure besonders in Betracht, daß eine Reizwirkung auf den Magen, die Fällung von Eiweiß und damit zusammenhängende Verdauungsstörungen ausgeschlossen sind.

Kl. 12p. Nr. 194950 vom 6/6. 1906. [4/2. 1908].

Alberto Ascoli, Mailand, *Verfahren zur Darstellung eines eisenreichen Nucleins aus Hefe.* Das Verf. zur Darst. von *eisenreichem Nuclein* aus Hefe besteht darin, daß man *Hefe* mit wss. Alkalien behandelt, die so erhältliche alkal. Lsg. zunächst teilweise mit wss. Eisenchloridlsg. neutralisiert, von dem entstandenen Eisenhydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit kons. Salzsäure bis zur neutralen oder schwach sauren Rk. versetzt u. von neuem mit Eisenchlorid fällt, worauf der Nd. abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet wird. Man erhält ein graues Pulver, das 6,63% Eisen und 9,5% P_2O_5 enthält, fleischbrühartig schmeckt, in W. wl. ist und durch Trypsin gelöst wird.

Kl. 12p. Nr. 195352 vom 19/4. 1904. [20/2. 1908].

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen.* Das Verf. zur Darst. von *Indoxyl* oder dessen Derivaten und Homologen aus solchen organischen Verbb., welche die Gruppe $R\cdot N\cdot CH_2\cdot CO$ (worin R Phenyl und dessen Homologe bedeutet) ein- oder mehreremal im Molekül enthalten, besteht darin, daß man die genannten Verbb. mit Gemischen von Alkalihydroxyden und *Magnesium*, event. unter Zusatz von Erdalkalioxyden, verschmilzt. Man kann entweder die betreffenden aromatischen Verbb. mit den Gemengen der Kondensationsmittel mischen und dann zusammen auf die Reaktionstemperatur erhitzen, oder man kann in die erhitzten, bezw. geschmolzenen Kondensationsmittelgemische die aromatischen *Glycine* eintragen. In beiden Fällen wird nach vollzogener Rk., welche man unter anderem an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen kann, das letztere bei Luftab- oder -anwesenheit in W. gel. u. die filtrierte oder nichtfiltrierte Lsg. entweder in bekannter Weise auf *Indoxyl* oder unmittelbar auf *Indigo* verarbeitet. Als vorteilhaft erweist sich der Vollzug der Rkk. bei Luftabschluß; zweckmäßiger noch bei Ggw. von über oder durch das Reaktionsgemisch geleiteten Gasen (nach Patent 179759; C. **1907**. I. 435), insbesondere Ammoniakgas (s. Pat. 166447; C. **1906**. I. 618), oder im luftleeren oder luftverd. Raume (nach Patent 189021; C. **1908**. I. 76). Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *Phenylglycinnatrium* und *-kalium*.

Kl. 12q. Nr. 196634 vom 7/12. 1906. [20/3. 1908.]

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Succinylsalicylsäure oder deren Methylhomologen.* Die unbekannte

Succinylsalicylsäure der Formel: $\begin{matrix}CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COOH\\ |\\ CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COOH\end{matrix}$ oder deren Methylhomologen werden nun erhalten, wenn man auf *Salicylsäure* oder die ihr homologen *Kresotinsäuren* oder auf ihre Salze die *Dihalogenide der Bernsteinsäure*, wie *Bernsteinsäuredichlorid* in Ggw. geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel einwirken läßt. Bei Anwendung der freien SS. fügt man der Reaktionsmasse zweckmäßig halogenwasserstoffbindende Substanzen, wie Chinolin, Dimethylanilin etc. hinzu.

Die so aus Salicylsäure und Bernsteinsäuredichlorid dargestellte Succinylsalicylsäure bildet, aus Eg. oder A. weiße, geschmack- und geruchlose Nadeln, F. 176—178°, swl. in W., wl. in k. A. und Eg. Durch die Einw. von Alkali wird das Prod. in Bernstein- und Salicylsäure gespalten. — *Succinyl-o-kresotinsäure*, $COOH:CH_3 = 2:6$, geschmackfreies, krystallinisches Pulver, F. 163—164°, ll. in A., Aceton und Eg. — *Succinyl-m-kresotinsäure*, $COOH:CH_3 = 2:5$, F. 195—197°, bedeutend schwerer l. als die Succinyl-o-kresotinsäure. — *Succinyl-p-kresotinsäure*, $COOH:CH_3 = 2:4$, farblose Krystalle, F. 193—195°, unl. in W., l. in h. A. und Eg. — Die neuen Prodd. besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften. Sie verbinden mit hervorragender Reizlosigkeit gegenüber der Magenschleimhaut die Eigenschaft, noch leichter spaltbar u. besser resorbierbar zu sein wie die bekannten Acidylsalicylsäuren. Für ihre therapeutische Verwendung ist dabei noch von besonderer Bedeutung, daß sie im Gegensatz zu diesen Körpern die Schweißsekretion bedeutend stärker anregen und daher *Diaphoretica* von hervorragender Wrkg. darstellen.

Kl. 12r. Nr. 196240 vom 11/11. 1906. [10/3. 1908].

Aug. Klönne, Dortmund, *Verfahren zum Entwässern von Teer*. Das neue Verf., welches das Entwässern des Teers beschleunigen und einen *absolut wasserfreien Teer* schaffen will, besteht im wesentlichen darin, daß man den Teer mittels eines nötigenfalls heizbaren Walzenganges mahlt, zum Zwecke, die eingeschlossenen Wasserteilchen durch Zerdrücken und Zerreiben des umgebenden Teeres zu befreien, um dann die vollkommene Trennung von Teer und W. in bekannter Weise vornehmen zu können.

Kl. 21f. Nr. 196906 vom 6/2. 1907. [19/3. 1908].

Glühlampenwerke Anker G. m. b. H., Rixdorf, *Verfahren zur Herstellung von Graphitfäden für elektrische Glühlampen nach dem Pasteverfahren*. Als Grundstoff dieser *elektrischen Glühfäden* dient ein durch Erhitzen mit *kons. Salpetersäure* in *aufgeblähtem Zustande erhaltener Graphit*, welcher mit einem Bindemittel, wie Acetylcellulose, Ammoniumviscose, Furfurol, Schellacklsg. Lsgg. von Pech, dünnem Kohlenteer etc. zu einer Paste verarbeitet wird, aus welcher dann Fäden von gewünschtem Durchmesser gepreßt werden. Diese werden leicht vorgetrocknet und noch ehe sie gänzlich hart und spröde geworden, durch Wickeln auf Kohleformen auf die gewünschte Form gebracht. Die Kohleformen werden dann in üblicher Weise in Graphit eingebettet und entsprechend erhitzt. Die so erhaltenen Fäden, die dann noch in bekannter Weise egalisiert werden können, halten eine Belastung bis zu einem Wattverbrauch von 1—1,5 Watt pro Kerze bei einer relativen Brenndauer von 500—600 Stunden aus.

Kl. 22e. Nr. 196349 vom 27/4. 1907. [11/3. 1908].

Basler chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung bromhaltiger roter Küpenfarbstoffe*. Wird der durch Kondensation von *Acenaphthenchinon* und *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* oder *3-Oxy(1)thionaphthen* erhältliche *Farbstoff* in

fein verteiltem Zustand in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, suspendiert und in der Kälte mit *Brom* versetzt, so färbt er sich alsbald dunkelgrün, ohne daß ein Entweichen von Bromwasserstoff bemerkbar wäre. Eine Bromwasserstoffentw. tritt aber ein, wenn man das Reaktionsgemisch auf höhere Temperatur (etwa 140°) erwärmt, und zwar werden je nach der angewandten Menge Brom, Temperatur und Dauer der Einw. einfach- und höherbromierte Farbstoffe erhalten. Aus der braunroten Reaktionsflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Hauptmenge des neuen Farbstoffes in rotbraunen Kryställchen aus; durch Waschen mit A. und Umkrystallisieren aus h. Bzl. werden braunrote, krystallinische Pulver erhalten. In Bzl. löst sich das Reaktionsprod. mit intensiv oranger, in dünner Schicht und im durchfallenden Licht roter Farbe u. bräunlicher Fluorescenz. Die Schwefelkohlenstofflsg. zeigt gelbliche Fluorescenz. H. A. löst es schwer mit gelbroter Farbe. In gewöhnlicher kons. Schwefelsäure löst es sich zum Unterschied vom nicht bromierten Farbstoff in der Kälte schwer, leichter bei gelindem Erwärmen mit olivgrüner Farbe. Monohydrat löst es dagegen auch in der Kälte leicht mit reingrüner Farbe. W. fällt aus diesen Lsgg. den Farbstoff unverändert in braunroten Flocken aus. In fein verteiltem Zustande wird der Farbstoff durch alkal. Natriumhydrosulfitlsg. bei gelindem Erwärmen leicht in eine violette Küpe verwandelt, welche ungebeizte Baumwolle in der Kälte in blauvioletten Tönen anfärbt. Diese gehen an der Luft, rascher bei höherer Temperatur oder beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, wie z. B. Chlorkalklsg., in gelbrote Töne über, welche in der Übersicht gelbstichiger als die mit dem Ausgangsmaterial erhältlichen Färbungen sind.

Kl. 26b. Nr. 196209 vom 3/8. 1906. [9/3. 1908].

Alexander Bastian, Hagen i. W., *Verfahren zur Erzeugung von Acetylengas auf trockenem Wege aus Carbid und Soda.* Die Erzeugung von Acetylengas auf trockenem Wege mittels Carbid und Soda hatte bisher wegen der Langsamkeit der Gasentw. keinen praktischen Wert; eine *rapide Gasentwicklung* soll nun erzielt werden, wenn ein großer Prozentsatz *pulverisierten Steinsalzes* der fein krystallisierten Soda vor dem Gebrauch beigemischt wird oder wenn eine Soda, die von Haus aus einen Salzgehalt hat, benutzt wird.

Kl. 29b. Nr. 196730 vom 11/4. 1906. [18/3. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Cellulosederivate und deren Lösungen.* Die z. B. nach dem Verf. des Pat. 159524 (vgl. C. 1905. II. 527) mittels Kontaktsubstanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Sulfosäuren und Essigsäure hergestellten *Acetylcelluloselösungen* geben nur brüchige oder rasch brüchig werdende Massen. Dies soll nun vermieden werden, wenn man gleich die Lsgg. oder die daraus hergestellten Fäden oder Häute mit geeigneten Basen oder deren Salzen mit schwachen SS., insbesodere *Natriumacetat*, *Ammoniumacetat* oder *Ammoniak* behandelt. Die so behandelte Acetylcelluloselsg. kann unmittelbar, ohne Waschung u. Umlösung, auf Fäden, Films oder Celluloidmassen verarbeitet werden.

Kl. 30h. Nr. 196261 vom 5/11. 1904. [9/3. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines therapeutisch verwertbaren flüssigen Gemisches von Salicylglykolsäuremethylester und Salicylglykolsäureäthylester.* Die *Methyl- und Äthylester der Salicylglykolsäure* (F. 29, bezw. 39°), die leicht durch Erhitzen von Natriumsalicylat mit überschüssigem Chloressigsäuremethyl-, bezw. -äthylester in reiner krystallisierter Form gewonnen werden, lassen sich wegen ihrer Eigenschaft, auf der Haut zu

krystallisieren, und der dadurch bedingten mangelhaften Resorbierbarkeit äußerlich als Antirheumatika nicht verwenden. Weit besser eignen sich nun hierzu Gemische dieser Ester, da sie fl. sind und erst unter 0° zum Erstarren gebracht werden können, und da sie in den verschiedenen Lösungsmitteln erheblich löslicher sind. Die Darst. dieser fl. Gemische erfolgt durch Zusammenschmelzen der reinen krystallisierten Ester in geeigneten Verhältnissen, z. B. von 60 Teilen Methylester und 40 Teilen Äthylester.

Kl. 30h. Nr. 196262 vom 18/2. 1905. [13/3. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung flüssiger Gemische von Salicylglykolsäuremethyl- und -äthylester.* Die fl. Estergemische des Patents 196261 (vgl. vorstehend) werden auch erhalten, wenn man die durch Erhitzen von *Natriumsalicylat* mit einem Überschuß eines Gemisches von *Chloressigsäuremethylester* und *Chloressigsäureäthylester* erhältlichen Reaktionsprodd. der Vakuumdestillation unterwirft.

Kl. 30h. Nr. 196281 vom 6/3. 1907. [10/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178902 vom 17/10. 1905; vgl. C. 1907. I. 1473.)

Sicco med.-chem. Institut Friedr. Gustav Sauer, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung klarer, haltbarer, rot bleibender Hämoglobinpräparate.* Um die für das *Klären des Hämoglobins* erforderliche Glycerinmenge bei dem Verf. des Hauptpat. wesentlich herabsetzen zu können, wird nun das durch Zentrifugieren gewonnene Hämoglobin nach dem Zusatz des Glycerins nochmals zentrifugiert.

Kl. 30h. Nr. 196440 vom 30/12. 1906. [16/3. 1908].

R. H. Deutschmann, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von tierischem Heilserum.* Zur Erlangung dieses Heilserums werden die Tiere zunächst nicht mit Krankheitserregern, sondern mit gutartiger oder nicht virulenter lebender Hefe systematisch, und zwar durch Fütterung mit allmählich steigenden Dosen, behandelt. Auf diese Weise werden in dem Blute der Tiere Schutzstoffe gegen menschliche und tierische Krankheiten, oder Stoffe, die den Organismus im Kampfe gegen diese in wirksamer Weise zu unterstützen vermögen, angehäuft, die sich dann in dem Serum konzentriert vorfinden. Sollen diese Stoffe gegen bestimmte Krankheiten spezifisch wirksam werden, so werden die Tiere gleichzeitig mit den Erregern der betreffenden Krankheiten, gegen die das Serum spezifische Heilwirkung besitzen soll, infiziert.

Kl. 40a. Nr. 196216 vom 29/5. 1906. [9/3. 1908].

Hugo Petersen, Wilmersdorf b. Berlin, *Gefäßofen zum Rösten von Zinkblende und anderen geschwefelten Erzen.* Der neue Ofen unterscheidet sich von den bisherigen gleicher Best. dadurch, daß zwar auch hier für je zwei zusammenstoßende Öfen nur eine einzige Feuerung benutzt wird, die Feuerungsgase aber nicht wie bisher nacheinander jede Etage von Feuerungsmuffeln der aneinanderstoßenden Öfen durchstreichen, sondern, nachdem sie zunächst in der gewöhnlichen Weise die für das Totrösten bestimmte unterste Blendemuffel des ersten, dann die unterste, demselben Zweck dienende Blendemuffel des zweiten Ofens in ihrer ganzen Länge erwärmt haben, sich teilen und nunmehr in zwei getrennten Strömen zwischen den unteren und den nächst höheren Blendemuffeln der beiden Öfen hindurchgeleitet werden. Hierdurch wird ohne Beeinträchtigung der Abröstung eine bedeutende Kohlenersparnis und ein besseres Ausbringen gegen früher erzielt.

Kl. 40a. Nr. 196284 vom 27/9. 1904. [10/3. 1908].

Max Liebig, Gelsenkirchen, Westf., *Verfahren zur Verhüttung von Eisen, Zink,*

Blei etc. enthaltenden Erzen. Zur Verhüttung dieser sogenannten *Mischerze* werden dieselben zunächst durch Röstung in Metalloxyde und durch darauffolgende Reduktion der Eisenoxyde in *Eisenschwamm* übergeführt, wobei *Zinkoxyd* u. *Bleioxyd* unberührt bleiben. Die so vorbereiteten Erze, denen schon vor dem Reduktionsprozeß die zur Schlackenbildung notwendigen Zuschläge, gegebenenfalls auch Eisenerze, beigegeben sind, werden sodann eingeschmolzen, wobei die Beschickung so eisenhaltig gewählt wird, daß bei der Einschmelzung in einem von dem Reduktionsraume getrennten, geschlossenen, kesselförmigen, dem unteren Teil eines Hochofens ähnlichen Gebläseofen fortdauernd ein *Bad von geschmolzenem Eisen* gehalten wird, welches bei seiner Entstehung die übrigen Metalloxyde zu Metall reduziert, bezw. den Sauerstoff derselben auf den vorhandenen Kohlenstoff (Schmelzkohle im Überschuß) gemäß den Gleichungen: $ZnO + Fe = FeO + Zn$; $FeO + C = CO + Fe$ überträgt. Das vorhandene Blei sammelt sich zum Teil unter dem Eisen, zum Teil entweicht es dampfförmig aus dem fl. Eisen mit dem aufsteigenden Zinkdampf. Die Metalldämpfe werden in ringförmig um den Ofen angeordneten Kondensationsräumen (Vorleger) verdichtet und so in der Hauptsache als Metall in fl. oder Staubform gewonnen. Die nicht kondensierten Metalldämpfe entweichen mit den Schmelzgasen, welche wegen des geringen Sauerstoffgehalts der Ersposten (Eisenschwamm) ein sehr gutes Heiz- und Kraftgas geben. Ein Teil dieser Gase wird ohne vorherige Wäsche und weitere Kühlung zur Reduktion des Erzes verwendet, wobei letzteres für die mitgerissenen Metalldämpfe nach deren Verbrennung zu Oxyden als Filter dienen u. die Oxyde zurückhalten. Der Rest der Gase durchzieht einen Staubreiniger oder Wäscher und wird als Heiz- oder Kraftgas verwendet, so u. a. beim voraufgegangenen Röstprozeß. Das Eisen und ein Teil des Bleis werden als Metall von Zeit zu Zeit aus dem Ofenherd abgestochen, ebenso die Schlacke, wenn deren Menge nicht für ununterbrochenen Abfluß reicht.

Kl. 40a. Nr. 196473 vom 7/4. 1906. [17/3. 1908].

Wittwe Eduard Blaß, Paula, geb. Austmann, Essen, Ruhr, *Verfahren zum Reduzieren von Zink aus gepulvertem Erz, gemischt mit gepulverter Kohle, durch Einblasen des Gemisches in einen Ofenraum.* Um bei diesem bekannten Verfahren (franz. Pat. 356097) eine Wiederoxydation der schon gebildeten Zinkdämpfe zu Zinkoxyd sicher verhindern zu können, wird nun die zur Verbrennung der Kohle erforderlichen Last auf 800—1000° vorgewärmt, damit diejenige Temperatur (1200—1300°) mit Sicherheit erreicht wird, welche nötig ist, um Kohlensäure durch Kohlenstoff zu Kohlenoxyd zu reduzieren, um dadurch die B. von Kohlensäure, welche die Oxydation einer entsprechenden Menge Zink veranlassen würde, zu verhindern.

Kl. 80b. Nr. 195533 vom 19/8. 1906. [17/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173066 vom 24/4. 1904; vgl. C. **1906**. II. 1028 u. früheres Zus. Pat. zu Nr. 183133; vgl. C. **1907**. II. 1136.)

Chemisch-Elektrische Fabrik „Prometheus“, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid.* Die Abänderung des Verf. des Haupt- und des ersten Zus.-Pat. besteht darin, daß man der zur Herst. der zu silicierenden Stücke dienenden *Kohle Carborund*, andere siliciumreiche Stoffe, wie z. B. *Siloxycon*, reinen *Quarzsand* u. dgl. oder auch *reines Silicium* zur Beschleunigung des Prozesses zusetzt. Dabei verfährt man nun in der Weise, daß man die aus mit solchen Stoffen gemischter Kohle geformten Stücke brennt und dann nochmals in dem elektrischen Ofen, in eine Mischung aus Kohle und Sand oder in amorphes Carborund eingebettet, brennt und siliciert.

Kl. 80b. Nr. 195772 vom 13/11. 1906. [25/2. 1908].

Erich von Seemen, Paris, *Verfahren zur Herstellung keramischer Gegenstände aus durch Schmelzen künstlich hergestellten krystallinischen Verbindungen.* Dieses Verf. zur Herst. keramischer Gebrauchsgegenstände aus durch Schmelzen bei hohen Temperaturen *künstlich krystallinisch hergestellten Verbb. von Kieselsäure und Tonerde, Kieselsäure und Magnesia, Magnesia u. Tonerde*, gegebenenfalls in Ggw. von Kalk, ist dadurch gekennzeichnet, daß der zur Verformung der gekörnten genannten Stoffe (Verbb.) erforderliche plastische Zustand und die Bindung im Brande durch Beimengung der geschmolzenen Verbb. in staubförmiger Zerkleinerung herbeigeführt wird. Denselben Zweck kann man auch dadurch erreichen, daß die zu verarbeitende M. zusammengesetzt wird aus geschmolzenen Verbb. von verschieden hohem F., die durch Abänderung der Mengenverhältnisse ihrer Bestandteile erhalten werden. — Dieses Verf. verdient vor dem bisher üblichen, wonach man die erforderliche Plastizität der genannten Verbb. durch Beigabe eines Bindemittels, wie Kaolin, erzielte, den Vorzug, weil bei ihm keine Fremdkörper, die die wertvollen Eigenschaften der fertigen Prodd. beeinträchtigen können, der zu formenden M. als Bindemittel zugemischt werden.

Kl. 82a. Nr. 196335 vom 15/6. 1906. [10/3. 1908].

Carl Wendel, Potsdam, *Verfahren zum Trocknen von Braunkohle.* Bei diesem Trockenverfahren wird das *Vortrocknen der Braunkohle* in mit mechanisch betriebenen Rührern versehenen Trommeln oder Schächten vorgenommen.

Kl. 85c. Nr. 196390 vom 25/4. 1906. [12/3. 1908].

Alfred Vogelsang, Dresden, *Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern mittels Oxydationskörper, durch welche das Wasser im Gegenstrom zur Luft hindurch fließt.* Bei diesem bekannten Verfahren wird nun der Luft, um die Größe des Oxydationskörpers soweit wie möglich (bis auf ein Viertel) zu verringern, *Ozon* in den biologischen Prozeß nicht hindernder Menge zugesetzt. Um etwa in dem geklärten W. vorhandene gesundheitsschädliche Keime abzutöten, kann der Zusatz des Ozons für kurze Zeit erhöht werden.

Bibliographie.

Pharmacopoea Danica. 1907. Hafniae 1907. 8. 518 pg. Leinenband. Mark 6.

Révillon, L., Les Aciers spéciaux. Paris 1907. 8. 188 pg. av. 36 figures. Mark 2,20.

Revue de Métallurgie, dir. **H. Le Chatelier**. Paris. gr. in-8. av. figures. — Année 1908 (12 livraisons). Mark 30.

Scheid, K., Chemisches Experimentierbuch. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1908. 8. VIII und 209 SS. mit 79 Figuren. Leinenband. Mark 3,20.

Tidsskrift for Kemi og Farmaci, redig. af **E. Koren**. Kristiania. — Jahrgang 1908 (24 Nrn.). Mark 7.

Tiffeneau, M., Carbures benzéniques à chaine latérale pseudo-allylique. Méthovinylbenzène et ses homologues. Etude de quelques moléculaires. Paris 1907. gr. in-8. 116 pg.

Tsakalotos, D. E., et **Mettler, E.**, Tables numériques et logarithmiques à l'usage des Chimistes. Paris 1907. 8. 108 pg. Mark 2,80.

Schluß der Redaktion: den 16. März 1908.

Popovici, J. 1252.
Porges, O. 1258.
Power, F. B. 1291. 1292.
Price, T. S. 1329.
Ramage, H. 1240.
Raubitschek, H. 1298.
Rebenstorff, H. 1287.
Reckleben, H. 1327.
Reiff, H. J. 1238.
Relander, L. K. 1335.
Repiton, F. 1329.
Richards, A. N. 1304.
Ries, Ch. 1247.
Robinson, W. O. 1254.
Rösing, G. 1323.
Rona, P. 1295.
Rosenthaler, L. 1261. 1276. 1322.
Rothermundt, M. 1310.
Rubricius, H. 1237.
Russ, V. 1298.
Rykowskoff, A. 1257.
Sabaschnikoff, A. 1316.
Sachs, H. 1299.
Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik u. Eisengießerei 1343.
Saeger, G. 1344.
Salkowski, E. 1309.
Salomon 1325.
Salway, A. H. 1292.
Saxl, P. 1305.
Scaffidi, V. 1296.
Schellhaas, H. W. H. 1244.
Schild, K. 1244.
Schluederberg, C. G. 1255.
Schreiner, W. 1279.
Schüphaus 1325.
Schulte, W. 1325.
Schwalbe, C. G. 1264. 1336.
Schwarz, F. 1313.
Schwedhelm, H. 1322.
Sebauer, R. 1302.
von Seemen, E. 1352.
Sevenster, S. S. 1318.
Shemtschushny, S. 1257.
Sicco med.-chem. Institut Friedr. Gustav Sauer 1350.
Sidgwick, N. V. 1256.
Siebeck, A. 1261.
Siegfried, M. 1287. 1288.
Société anonyme métallurgique, Procédés de Laval 1343.
Sollmann, T. 1307.
Spear, E. B. 1250.
Staudinger, H. 1260.
Steiger, G. 1323.
Stephens, F. G. C. 1335.
Stieglitz, J. 1249.
Strube, F. 1312.
Sudborough, J. J. 1260.
Tangl, F. 1288. 1301.
v. Tappeiner, H. 1299.
Taschenberg, E. W. 1306.
Thallner, O. 1339.
Thorpe, J. F. 1274.
Thuau, U. J. 1335.
Tizard, H. Th. 1256.
Tollens, B. 1272.
Tóth, J. 1337.
Tswett, M. 1276.
Tutin, F. 1270. 1291.
Ubbelohde, L. 1237. 1238.
Ullmann, F. 1264.
Underhill, F. P. 1304.
Urasow, G. 1257.
Utz, F. 1312.
Vail, C. E. 1316.
Vogelsang, A. 1352.
Wakeman, A. J. 1296.
Walden, P. 1242.
Wallace, G. B. 1304.
Warren, C. H. 1320.
Watts, W. M. 1251.
Weber, J. 1319.
Wellmann, O. 1305.
Wendel, C. 1352.
v. Wesendonk, K. 1248.
Willstätter, R. 1277.
Windaus, A. 1257.
Winkler, F. 1314.
Wislicenus, H. 1238.
Wittwe Eduard Blaß, Paula geb. Austmann 1351.
Wolff, A. 1284.
Wolff, J. 1289.
Wolff, L. 1279.
Wolff, N. 1325.
Wolffenstein, R. 1284. 1342.
Wolgast, K. 1245.
Wuth, B. 1339.
Yeoman, A. 1335.
Zaitschek, A. 1304.
Zeller, M. 1300.
Zeltner, J. 1262.
Zernik 1314.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

19. März 1908.

12d. C. 14848. **Filterelement** für zusammengesetzte Filtrierapparate. Carl Cron, G. m. b. H., Mannheim. 2/8. 1906.

12k. E. 11760. **Cyangas**, Verfahren zur Herstellung von — und Cyanverbindung. Dr. Georg Erlwein, Berlin. 5/6. 1906.

12n. C. 14238. **Kupfersulfatlaugen**, Verfahren zur Gewinnung von eisenfreien — aus gerösteten kupferhaltigen Kiesen unter Zutritt von Luft und ohne künstliche Erwärmung. Raimondo Conedera, Massa marittima, Toskana, Italien. 5/1. 1906.

12o. C. 15062. **Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zum Reinigen von — durch Behandlung mit Säuren. Wilhelm Clasen sen. Berlin, u. B. G. Bürstenbinder, Charlottenburg. 5/11. 1906.

12o. F. 22128, 22170 u. 22338. **3-Oxy(1)thionaphten**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 13/8. 1906. 22/8. 1906. 28/9. 1906.

12o. F. 23536. **Halogenanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/5. 1907.

12o. G. 24040. **Thioindigogruppe**, Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen aus grob krystallisierten Farbstoffen der —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 10/12. 1906.

12o. L. 23161. **Nitrocellulosen**, Verfahren zur Darstellung von acetylierten —; Zus. z. Pat. 179947. Dr. Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 14/9. 1906.

12o. P. 19431. **Acetylnitrat**, Verfahren zur Herstellung von — oder von Acetylnitrat enthaltenden Gemischen. Amé Pictet, Genf. 18/1. 1907.

12p. B. 42565. **Indoxyl**, Verfahren zur Darstellung von — und Derivaten desselben. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 19/8. 1902.

22b. F. 23140. **Anthracenderivate**, Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger —; Zus. z. Pat. 191201. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/3. 1907.

22h. M. 28365. **Schellackersatzmittel**, Dr. Jacob Meyer, Berlin. 18/10. 1905.

26a. K. 35936. **Wasserstoff**, Verfahren zur Gewinnung von — und anderen leichten Gasen bei der Entgasung von Brennstoffen. Heinrich Koppers, Essen, Ruhr. 19/10. 1907.

39b. D. 18473. **Kautschuklösungen**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Degen & Kuth, Düren, Rhld. 14/5. 1907.

42k. F. 22412. **Luftverdünnung**, Verfahren und Vorrichtung zur Angabe der — mittels Vakuummeter unter Berücksichtigung des jeweiligen Barometerstandes. Gustav Frerichs, Hannover. 17/10. 1906.

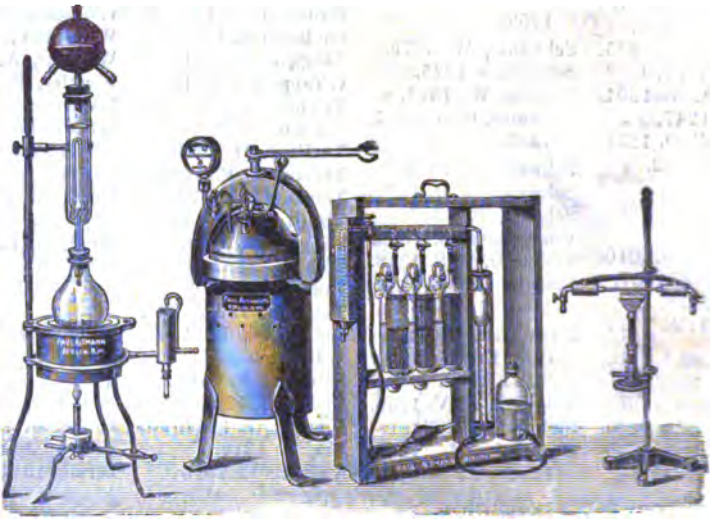
53k. V. 7416. **Fruchtsäfte**, Verfahren zur Herstellung konzentrierter — bezw. Fruchtextrakte; Zus. z. Pat. 184760. Dr. Otto Volz, Berlin. 11/4. 1907.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[227]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Dr. Hermann Rohrbeck

vorm. J. F. Luhme & Co.,

Berlin NW., Karlstr. 20 a.

Engros! Export!

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

[224]

Apparate
für Bodenuntersuchung — Gasanalyse
Elektrochemie — Milchuntersuchung
Autoklaven — Wasserstrahlgebläse
Gasolinapparate — Destillationsapp.
Brutschränke — Vorlesungsapparate.

Illustrierte Preisverzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G. M.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61, Gitschinerstr. 14.**

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.

Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, B., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr.

Vor kurzem erschien:

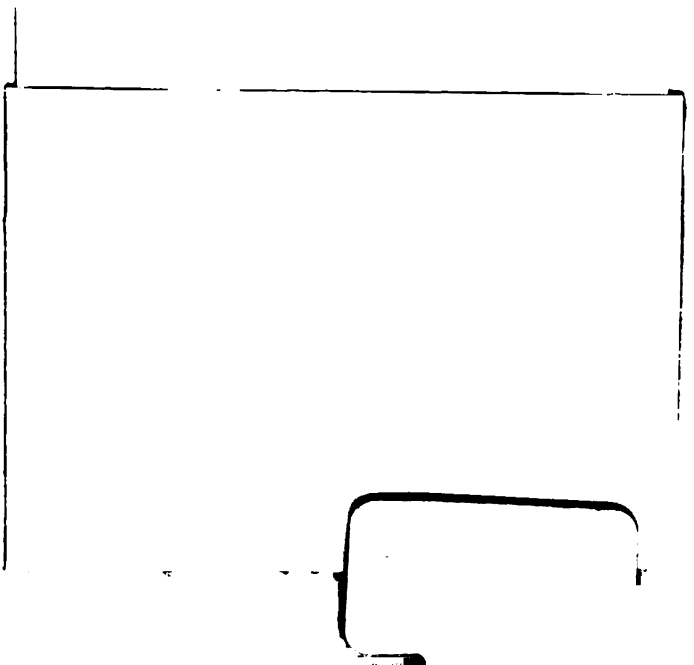
Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin